



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

**AVALIAÇÃO MINERALÓGICA E SOLUBILIDADE DE ROCHAS
FOSFÁTICAS NA REGIÃO DE APUÍ-AM COMO POTENCIAIS
FONTES DE FOSFATO PARA APLICAÇÃO AGRONÔMICA**

*MINERALOGICAL EVALUATION AND SOLUBILITY OF PHOSPHATE ROCKS IN THE
APUÍ-AM REGION AS POTENTIAL SOURCES OF PHOSPHATE FOR AGRONOMIC
APPLICATION*

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO N°: 508

DOUGLAS RODRIGUES MENDES

Brasília-DF

2023

DOUGLAS RODRIGUES MENDES

Dissertação de Mestrado Nº: 508

AVALIAÇÃO MINERALÓGICA E SOLUBILIDADE DE ROCHAS
FOSFÁTICAS NA REGIÃO DE APUÍ-AM COMO POTENCIAIS FONTES
DE FOSFATO PARA APLICAÇÃO AGRONÔMICA

Área de concentração: Mineralogia e Petrologia

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Maria Coimbra Horbe

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade
de Brasília, como requisito parcial obrigatório para a
obtenção do grau de Mestre em Geologia.

Banca Examinadora

Prof^o. Dr. Rômulo Angelica (UFPA)

(Titular Externo)

Prof^a. Dr^a Paola Ferreira Barbosa

(Titular Interno)

Brasília-DF

2023

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

RM538a RODRIGUES MENDES, DOUGLAS
 AVALIAÇÃO MINERALÓGICA E SOLUBILIDADE DE ROCHAS
FOSFÁTICAS NA REGIÃO DE APUI-AM COMO POTENCIAIS FONTES DE
FOSFATO PARA APLICAÇÃO AGRONÔMICA / DOUGLAS RODRIGUES
MENDES; orientador Adriana Maria Coimbra Horbe. --
Brasília, 2023.
 58 p.

 Dissertação (Mestrado em Geologia) -- Universidade de
Brasília, 2023.

 1. Fósforo. 2. Fertilizante. 3. Fluorapatita. 4.
Rochagem. 5. Ácido cítrico. I. Maria Coimbra Horbe, Adriana
, orient. II. Título.

*A minha avó Niuza por ser uma das
pessoas mais importantes da minha vida.*

*A minha mãe Vanda pelo amor,
compreensão de uma vida inteira,*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Adriana Horbe, pela orientação, apoio e paciência durante este processo de aprendizagem.

Ao Prof. Jeremie Garnier, pelo apoio e contribuições para o êxito deste trabalho, bem como pela disponibilização do laboratório para que eu pudesse dar continuidade às minhas análises.

A Prof^a. Paola Ferreira Barbosa, principalmente pelo incentivo, pois sem ela talvez eu não tivesse chegado até aqui e também não teria conhecido a Prof^a. Adriana, que me orientou neste trabalho.

Aos químicos do laboratório de Geoquímica-IG-UnB, Myller e Fernando, pelo auxílio nas análises e discussões construtivas.

Gostaria também de agradecer especialmente ao meu amigo do laboratório de Raio-X, João Gabriel, pelas conversas e ajuda com análises mineralógicas, pois foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos de pós-graduação que adquiri durante este processo: Ana Luiza, Julia, João Pedro, Dandara, Carol, Gabriel, Uidemar e muitos outros com os quais tive o privilégio de compartilhar momentos agradáveis.

À minha família, minha mãe Vanda, meu padrasto Adirson, minhas irmãs Priscila e Beatriz, minha avó amada Niuza, minha tia Mônica e minha madrinha Helena, por sempre acreditarem em mim ao longo da minha vida e no meu potencial, além do apoio e paciência nos momentos difíceis.

Aos meus afilhados Davi e Benicio, e aos seus pais, pela compreensão da minha ausência durante este período.

À minha segunda família, na qual pude escolher quem participaria da minha vida: Mariana Gabos, Juliana Hiromi, Maycon Fabian, Priscilla Galeno, Roberto José, Nayara Lúcia, Lorrany Dark, Angelica Amorim, Cléria, Katielle, Lucas e Renan, por facilitarem este caminho, acreditando em mim e em todo o meu potencial.

Enfim, a todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

You made it through another day
Some days you feel you'll break
But you made it through another day

Sia

RESUMO

O Brasil é o sétimo maior produtor de fosfato do mundo, representando 3% da produção total. Cerca de 20% da produção nacional de fosfato é de origem sedimentar, enquanto 80% é de origem magmática. A crescente demanda por fosfato tem despertado interesse em novos depósitos. No noroeste do Brasil, existe um novo depósito de fosforita na Formação São Benedito, Grupo Alto Tapajós. As amostras no presente estudo foram coletadas na região de Apuí, no estado do Amazonas, que faz parte do Grupo Alto Tapajós. Doze amostras foram coletadas para caracterização mineral, utilizando técnicas de difratometria de raio-x e microsonda eletrônica de varredura, e caracterização química, incluindo a determinação total de elementos maiores e traços por fusão e posterior dissolução. Foi testada a solubilidade em ácido cítrico a 2% e a cinética de liberação de P_2O_5 . Todos os substratos foram analisados por ICP-OES. As rochas são arenitos cinzas compactados com quartzo, fluorapatita e glauconita, e cimento de siderita ocupando os espaços vazios entre os minerais. As amostras apresentaram até 6% de P_2O_5 e solubilidade acima de 60% em solução de ácido cítrico a 2%. Outros elementos também foram avaliados, juntamente com alguns elementos traço, mas apenas CaO e Fe_2O_3 apresentaram teores totais acima de 5%. A cinética de extração em ácido cítrico foi realizada em dez intervalos de tempo de até 180 min, revelando a correlação entre os teores solúveis e totais de CaO e P_2O_5 , bem como MgO e Fe_2O_3 . Durante a cinética com em ácido cítrico, os teores solúveis de Fe_2O_3 e CaO tiveram impacto na dissolução da fluorapatita, reduzindo assim sua solubilidade. Algumas das amostras estudadas apresentaram teores totais e solúveis de P_2O_5 , que atendem às garantias mínimas para fertilizantes fosfatados naturais de acordo com o Ministério da Agricultura do Brasil.

Palavras-chave: *Fósforo; Fertilizante; Fluorapatita; Rochagem; Ácido cítrico.*

ABSTRACT

Brazil is the seventh largest producer of phosphate in the world, representing 3% of the total production. Approximately 20% of the national phosphate production is of sedimentary origin, while 80% is of magmatic origin. The growing demand for phosphate has sparked interest in new deposits. In the northwest region of Brazil, there is a new phosphorite deposit in the São Benedito Formation, Alto Tapajós Group. The samples in the present study were collected in the Apuí region, in the state of Amazonas, which is part of the Alto Tapajós Group. Twelve samples were collected for mineral characterization using X-ray diffraction and scanning electron probe microanalysis techniques, as well as chemical characterization, including the determination of major and trace elements through fusion and subsequent dissolution. The solubility in 2% citric acid and the kinetics of P_2O_5 release were tested. All substrates were analyzed by ICP-OES. The rocks are compacted gray sandstones containing quartz, fluorapatite, and glauconite, with siderite cement occupying the empty spaces between minerals. The samples exhibited up to 6% P_2O_5 and solubility above 60% in 2% citric acid solution. Other elements were also evaluated, along with some trace elements, but only CaO and Fe_2O_3 showed total contents above 5%. The kinetics of extraction in citric acid were performed at ten time intervals up to 180 minutes, revealing the correlation between soluble and total contents of CaO and P_2O_5 , as well as MgO and Fe_2O_3 . During the kinetics in citric acid, the soluble contents of Fe_2O_3 and CaO had an impact on the dissolution of fluorapatite, thus reducing its solubility. Some of the studied samples showed total and soluble contents of P_2O_5 that meet the minimum guarantees for natural phosphate fertilizers according to the Brazilian Ministry of Agriculture.

Keywords: *Phosphorus; Fertilizer; Fluorapatite; Citric acid*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPITULO 1

Figura 1	Estrutura molecular da fluorapatita.....	03
Figura 2	Complexação de metais por íons citrato.....	04
Figura 3	Localização da área de estudo, região de Apuí-AM.....	06
Figura 4	Fluxograma com diferentes técnicas de extração química.....	13

CAPITULO 2

Figure 1	Location of the study area, Apuí-AM.....	22
Figure 2	Method 1-5 flowchart – Different chemical extraction techniques.....	24
Figure 3	Thin section of sample 1 and 5.....	26
Figure 4	X-ray diffractograms patterns of the study samples.....	27
Figure 5	X-ray diffraction patterns of the clay fraction.....	28
Figure 6	Correlations between the main total contents.....	31
Figure 7	P ₂ O ₅ , CaO and Fe ₂ O ₃ soluble in citric acid and total content.....	33
Figure 8	Release kinetics curves in citric acid solution relative to the total content.....	34
Figure 9	X-ray diffractograms samples 2 and 10 before and after kinetics extraction.....	36
Figure 10	X-ray diffractograms sample 11 before and after kinetics extraction....	37
Figure 11	SEM-EDS images showing the residual minerals in the samples 2, 10 and 11.....	38
Figure 12	Correlation between CaO vs P ₂ O ₅ and Fe ₂ O ₃ vs MgO in the solution after kinetics extractions in samples 2, 10, and 11.....	39
Figure 13	Correlation between the results of kinetics extractions.....	40

LISTA DE MINERAIS

MINERAL	FÓRMULA MOLECULAR
carbonoapatita	$(\text{Ca,Na,Mg})_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3\text{F}$
caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
cloroapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
dahlita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3\text{OH}$
fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
glauconita	$(\text{K,Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al,Mg})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
microclínio	KAlSi_3O_8
quartzo	SiO_2
siderita	$\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1	Limites de detecção calculados no branco amostral.....	14
Tabela 2	Valores de referência obtidos a partir da amostra padrão após 10 extrações em solução de ácido cítrico a 2%.....	15

CAPÍTULO 2

Table 1	Total contents of sample 1 and 5 obtained by EPMA-EDS.....	29
Table 2	Total chemical composition of the study samples.....	30
Table 3	Soluble contents in mg.kg ⁻¹ after water extraction technique	32
Table 4	Soluble contents after citric acid solution 2wt.% extraction	32

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	viii
LISTA DE MINERAIS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	x
SUMÁRIO	xi
CAPÍTULO 1.....	1
1. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	1
2. MATERIAIS E MÉTODOS	6
2.1. Preparo das amostras	6
2.2. Petrografia e Mineralogia	7
2.3. Caracterização Química.....	8
2.4. Determinação dos teores totais das amostras por fusão com metaborato de lítio.....	8
2.5. Determinação dos teores totais das amostras por digestão multácida e peróxido de hidrogênio	9
2.6. Determinação dos cátions solúveis em água e em ácido cítrico.....	10
2.7. Cinética de liberação de P_2O_5	11
2.8. Controle e garantia dos resultados.....	14
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	16
CAPÍTULO 2 – ARTIGO	19
RESUME	19
1. INTRODUCTION	20
2. MATERIALS AND METHODS.....	22
3. RESULTS	25
3.1. Rock features	25
3.2. Total chemical composition.....	29
3.3. Soluble in water and citric acid solution 2wt.%	31
3.4. Citric acid kinetics	33
4. DISCUSSION	38
5. CONCLUSION.....	41
6. REFERENCES.....	42
7. SUPPLEMENTARY DATA	45

CAPÍTULO 1

1. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Para um bom desempenho econômico de um país, especialmente como o Brasil com grande extensão territorial, é essencial o desenvolvimento agrícola com investimentos em tecnologias e insumos que favoreçam o crescimento das diversas frentes de produção desse setor, inclusive do mercado de fertilizantes (Kulaif, 2009).

Nitrogênio, fósforo e potássio são os principais insumos agrícolas, que compõem a base principal de nutrientes essenciais para as plantas. Até o fim de 2019, o consumo de fertilizantes NPK foi aproximadamente 199 milhões de toneladas mundialmente. Entre os citados, fósforo e potássio são de origem mineral. As fontes de K, como a silvita (KCl) e a carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são solúveis e dispensam tratamentos industriais complexos. Entretanto, as fontes de P necessitam beneficiamento completamente industrial para que a rocha fosfática ígnea ou sedimentar se transforme em fertilizante fosfatado (Dias e Fernandes, 2006; Schueler *et al.*, 2019).

Cerca de 20% da produção nacional de fosfato é de origem sedimentar e 80% de origem ígnea (Schueler *et al.*, 2019). O Brasil ocupa a sétima posição dentre os produtores, com apenas 3% da produção mundial (Schueler *et al.*, 2019) o que corresponde a cerca de 6,1 milhões de toneladas de fosfato concentrado em 2015. Os teores variam entre 5% de P_2O_5 no depósito Jauru-Serra do Caeté de origem sedimentar, em Mirassol D'oeste, Mato Grosso; e 35% de P_2O_5 no depósito Lagamar também de origem sedimentar, Lagamar, Minas Gerais. (Abram, 2016).

A obtenção de fosfato oriundo de rochas ígneas é um processo de custo elevado, no Brasil é 70% mais caro que o vendido pelos demais produtores mundiais, já que os teores de P_2O_5 são baixos, ao contrário dos fosfatos de origem sedimentar, que tendem a apresentar teores mais elevados (Souza e Fonseca, 2009). A produção nacional supre pouco mais que 50% do necessário no meio agrícola, tornando-se necessária importação de P de países como Marrocos, Estados Unidos e Rússia. (Schueler *et al.*, 2019).

Países como Jordânia e Arábia Saudita têm reservas fosfáticas em quantidades semelhantes às reservas brasileiras, porém com produções e aproveitamento 50%

maiores. Algumas linhas de pesquisas tendem ao uso de fosfatos naturais (sem beneficiamento) na agricultura como forma de uso mais prolongado. A hipótese é que, em sua forma natural, o fosfato apresenta liberação mais lenta, gerando efeito residual para as plantas (Magalhães, 1993).

No Brasil, são considerados fosfatos naturais rochas com totais de 5% de P_2O_5 , com no mínimo 15% de P_2O_5 desse total solúvel em solução de ácido cítrico a 2% (m/m). Já fosfatos naturais reativos são rochas com teores totais de 27% de P_2O_5 e 28% de CaO, e desse total, mínimo de 30% de P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2% (m/m) na relação 1:100 (Brasil, 2018).

A forma mineralógica predominante do fosfato é como apatita ($Ca_5(PO_4)_3(F, OH, Cl)$), que ocorre em quase todos os tipos de rocha. Os minerais mais comuns são: fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$) (Figura 1); clorapatita ($Ca_5(PO_4)_3Cl$); carbonatoapatita ($((Ca,Na,Mg)_5(PO_4,CO_3)_3(F,OH))$); hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$); dahlita ($Ca_5(PO_4,CO_3)_3OH$). Esses minerais se formam por causa das substituições dos grupos aniônicos $(CO_3)^{2-}$ e $(PO_4)^{3-}$ na posição tetraédrica, e dos íons F^- , OH^- , e Cl^- no sítio monovalente (Abram *et al.*, 2011). Nas rochas sedimentares, o fosfato ocorre comumente como lamas fosfáticas (*microsphorite* ou *phospholutite*), *hardgrounds*, concreções ou nódulos, peloides em calcilutitos em lentes ou camadas (Glenn *et al.*, 1994).

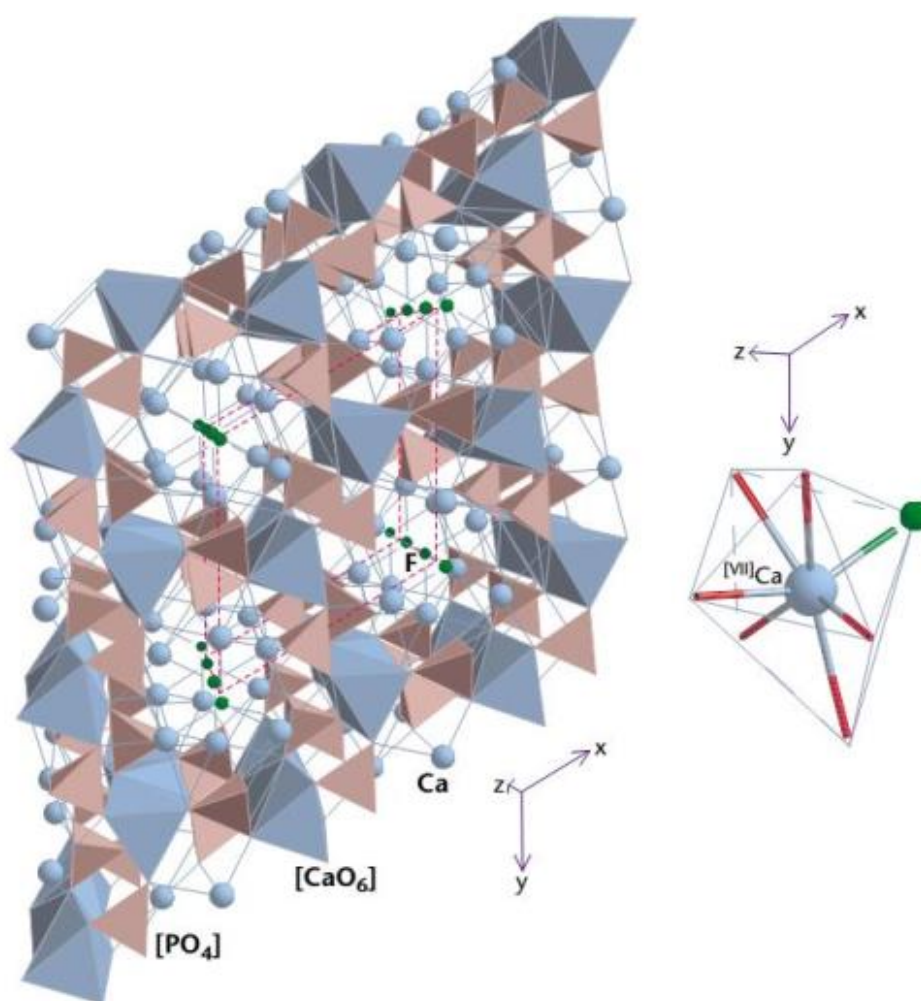


Figura 1. Representação da estrutura cristalina da fluorapatita. Os octaedros azuis representam os íons de cálcio em ligações coordenadas com os oxigênios (CaO_6); as esferas azuis, com seu poliedro representado a direita, representam os íons de cálcio coordenados com oxigênio e flúor (CaO_6F) e os íons fosfatos (PO_4), representados pelos tetraedros na cor rosa. (fonte: Stosch, 2000)

O uso de ácidos fracos e orgânicos, como o ácido cítrico, associado a extrações químicas, permite simular o comportamento de fertilizantes minerais em ambiente agrônômico, já que são ácidos orgânicos de baixo peso molecular apresentam de um a três grupos carboxílicos. Esses compostos orgânicos se assemelham aos compostos exsudados pelas raízes das plantas. (Barman *et al.*, 1992; Adeleke, Nwangburuka, Oboirien, 2017).

De acordo com Barman *et al.*, (1992), minerais atacados com ácidos orgânicos de baixo peso molecular têm a dissolução dos cátions metálicos de sua estrutura, os

quais são complexados em solução em uma maior velocidade que os íons de Si^{4+} , tornando a superfície rica em sílica.

Soluções de ácido cítrico em pH mais baixo tendem a aumentar a solubilidade de fosfatos de cálcio. Os íons de citrato, através de seus grupos carboxílicos, têm capacidade de complexar íons de Ca^{2+} e outros cátions divalentes apresentando comportamento quelante relativamente fraco, formando complexos solúveis de metais (Figura 2) (Tenhuisen e Brown, 1994; Zheng e Smith, 1997). O ácido cítrico pode ser adsorvido em superfícies minerais especialmente nas superfícies de carbonatos (Wei e Smith, 1984).

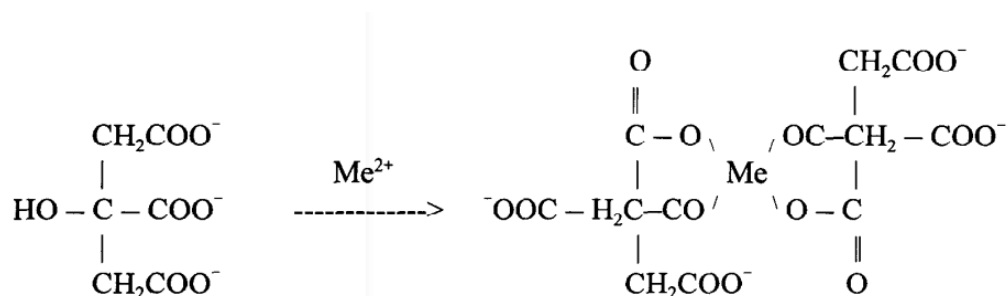


Figura 2: Formação de complexos de metais solúveis a partir dos grupos carboxílicos presentes no íon citrato (Zheng e Smith, 1997)

A Formação São Benedito, Grupo Jatuarana, na Bacia do Alto Tapajós, na parte sul do Cráton Amazônico e a sudeste da Bacia do Amazonas (Bizinella. *et al.*, 1980; Reis, 2006), reúne espesso pacote sedimentar representado por siltitos e arenitos acinzentados intercalados. Nessa formação, foram identificadas rochas fosfatadas siluro-devonianas, com teores de P_2O_5 de 7,4 a 9,3% e arenitos finos glauconíticos, com teores de 2,4 a 3,9% de P_2O_5 (Araujo *et al.*, 1978). Essa mineralogia que reúne P_2O_5 e K_2O sugere ambiente de deposição marinho raso similar a outros depósitos como Aravalli, Índia; Yangzi, China e os de Bucraa e Khourigba no Marrocos/Saara ocidental (Abram *et al.*, 2011).

Esta dissertação teve como objetivo o estudo composicional químico e mineralógico das rochas da Formação São Benedito, Grupo Jatuarana, município de Apuí, Amazonas, como potencial fonte de fosfato.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a composição mineral e química das rochas do Grupo Jatuarana na Bacia do Alto do Tapajós para determinação da sua possível utilização econômica;
- Avaliar a solubilidade e a cinética de liberação do P_2O_5 das rochas em ácido cítrico;
- Avaliar o potencial das rochas da região para seu uso in natura como fertilizante fosfático;

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo das amostras

Foram cedidas doze amostras de rocha de afloramentos de origem sedimentar pela FASA - Fertilizantes da Amazônia S.A. Os materiais coletados são arenitos fosfáticos com potencial de exploração. A área de coleta das amostras localiza-se próximo à BR 230, no município de Apuí, entre Humaitá, AM, e Jacareacanga, PA (Coordenadas 07°32'23,10" N; 60°19'49,17" W, Figura 3).

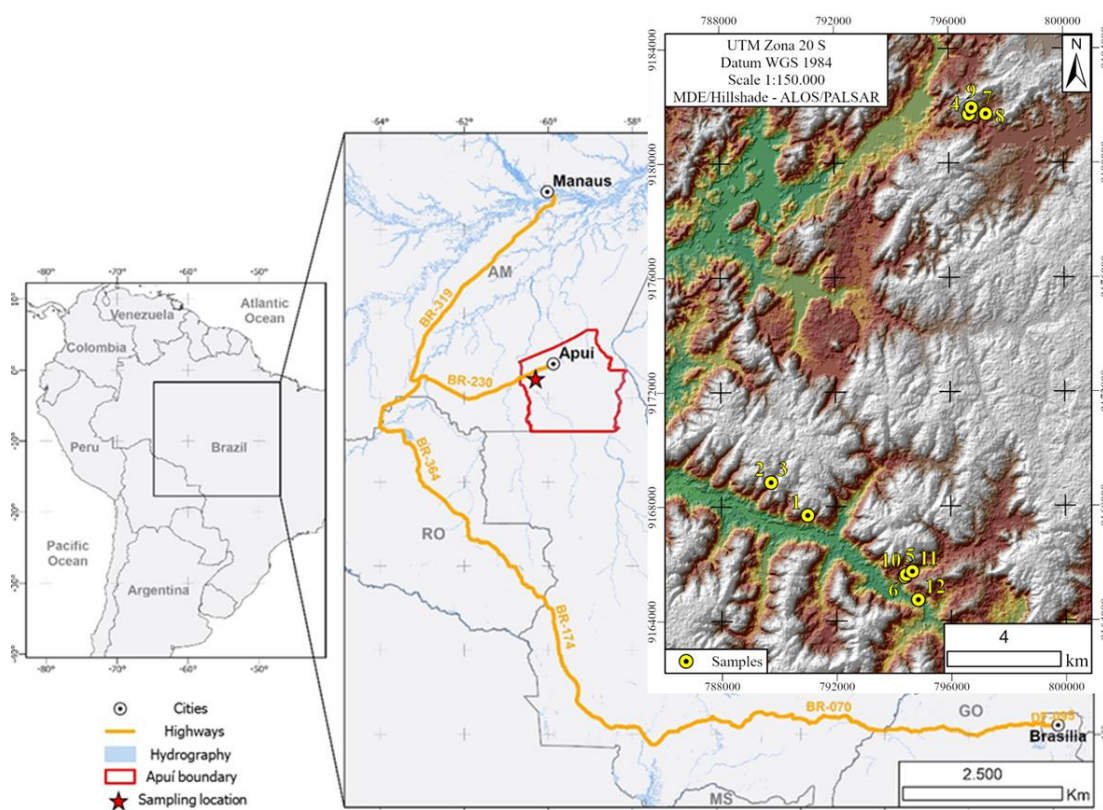


Figura 3. Localização da área de estudo, região de Apuí-AM.

Com o auxílio de martelo, as capas de alteração das amostras foram retiradas. Em seguida, os fragmentos foram limpos em água corrente e secos ao ar para evitar fontes de contaminação no processo de moagem. Utilizando um britador e pulverizador de panela, as amostras foram fragmentadas mecanicamente até obter um pó fino no Instituto de Geociências da UnB (IG-UnB). Os processos de fragmentação em pó representam as primeiras etapas para determinar a composição química e

mineralógica, bem como em outras análises químicas com diferentes extratores e objetivos.

2.2. Petrografia e Mineralogia

Um fragmento íntegro de cada amostra foi preservado e laminado no LABLAM - Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências da UnB. As lâminas petrográficas permitiram definir a mineralogia, a textura e a classificação das rochas a partir de um microscópio com ampliações focais de até 200µm.

As lâminas delgadas das amostras 1 e 5 foram metalizadas usando uma metalizadora de carbono e analisadas por microsonda eletrônica (EPMA - Electron probe micro-analyzer) marca JEOL, modelo JXA-8230 pertencente ao LME – Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da UnB. Nesse método a superfície da lâmina é estimulada por um feixe focalizado de elétrons, no qual resulta na emissão de raio-X e detectado por espectrometria.

A técnica de difratometria de raio-X (DRX) foi utilizada para a determinação dos componentes minerais presentes nas rochas. A técnica de DRX para amostra total, utiliza a amostra em pó prensado em lâmina, no caso, a técnica foi realizada em todas as amostras, a fim de detectar os minerais na amostra. Na técnica de DRX para fração de argila, é necessário a separação da fase mais fina da amostra e dispô-la sob uma lâmina delgada, para essa técnica, foi feita apenas em algumas amostras (no caso, a amostra 5 - com alto teor de glauconita - e nas amostras 2, 10 e 11 que participaram da etapa de cinética de liberação em solução de ácido cítrico 2% (m/m)).

O difratômetro utilizado foi o da marca RIGAKU, modelo ULTIMA IV, com tubo de cobre sob 36 kV e 15 mA e refrigeração à água em sistema fechado com chiller do Laboratório de Difratometria de Raio-X do Instituto de Geociências da UnB. As varreduras das amostras foram feitas com um passo de 0,05°, velocidade de 5°/min e intervalos angulares de varredura em 2θ de 2°-60° para amostra total e 2θ de 2°-40° para a fração argila. A identificação dos minerais foi realizada com o auxílio do programa Jade XRD 9.0 (Materials Data) com banco de dados PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF para PC), produzido pelo International Center for Diffraction Data – ICDD.

2.3. Caracterização Química

As caracterizações geoquímicas das amostras foram realizadas por três métodos: fusão e dissolução ácida (para avaliação dos teores dos óxidos maiores), digestão multiácida (para elementos menores e traços) e gravimetria para LOI (Loss on ignition).

As vidrarias e utensílios utilizados durante toda parte analítica foram limpos com solução ácida de HCl (Merck®) grau P.A. (10%, v/v) e água Milli Q (ultra pura grau I - $> 18,2 \text{ M}\Omega$, Milli-Q Nanop System®) na sequência. Os frascos de teflon (Savillex®), utilizados na digestão ácida, foram limpos em duas etapas em dois dias a 130°C com HCl 6M, HNO₃ e água Milli-Q, respectivamente.

Os reagentes utilizados nos processos de dissolução e digestão ácida, no caso HCl, HNO₃ e HF são grau P.A. (Merck®) bidestilados em destiladores de teflon reduzindo efeitos de possíveis interferentes externos nas amostras. Suas respectivas diluições, quando necessárias, fizeram uso de água Milli-Q.

2.4. Determinação dos teores totais das amostras por fusão com metaborato de lítio.

As caracterizações químicas das amostras foram feitas a partir da combinação de diferentes técnicas (fusão com metaborato de lítio e digestão multiácida e H₂O₂) (Figura 4, M1).

As fusões dos materiais foram realizadas no LAGEQ - Laboratório de geoquímica e água do Instituto de Geociências (IG) da Universidade de Brasília (UnB) adotando o próprio procedimento padrão do laboratório (Tonhá *et al.*, 2020). Em um cadinho de platina, pesou-se cerca de 0,0500 g de amostra e 0,1700 g do material fundente, metaborato de lítio P.A. (Merck).

As amostras após o processo de homogeneização, foram levadas ao forno mufla a uma temperatura de 950°C por exatamente 30 min. Ao fim do processo, as amostras foram retiradas ainda quentes para que houvesse a formação de um material vítreo de cor amarelada e deixadas em um dessecador até que houvesse o completo resfriamento do material. Os cadinhos foram colocados em béqueres de 100 ml e submersos com uma solução ácida de HCl 2M.

Com o auxílio de barras magnéticas, as soluções foram agitadas em temperaturas brandas até a completa dissolução. É importante ressaltar que algumas amostras tiveram a formação de um precipitado branco quando aquecidas acima de 40°C, e ao refazer as dissoluções das amostras em temperaturas mais baixas, inibiu-se a formação do precipitado. Ao término, as amostras foram avolumadas com água Milli-q em balões volumétricos de 100 ml, homogeneizadas, armazenadas em frascos plásticos limpos por pelo menos 24h antes da leitura. As alíquotas foram diluídas em água Milli-q para a leitura posterior em ICP-OES (Agilent, modelo 5100, USA) os seguintes óxidos: Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, Na₂O, P₂O₅, SiO₂ e TiO₂.

2.5. Determinação dos teores totais das amostras por digestão multácida e peróxido de hidrogênio

As amostras foram submetidas a digestões com diferentes ácidos (HF, HNO₃, HCl) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), realizadas em 4 etapas em frascos reatores de teflon (Savillex) (Figura 4, M2). Entre as etapas, o reagente utilizado na etapa anterior foi evaporado a 60°C antes de uma nova etapa, evitando uma possível interferência entre os reagentes. Pesou-se cerca de 0,1000g das amostras moídas e quarteadas para a digestão.

Na primeira etapa, foi adicionada uma solução de HF (40%, v/v) + HNO₃ (65%, v/v) na relação 5:2 por 24 h a 130 °C em frasco fechado. Nesta etapa, o HF reage com as estruturas do quartzo, rico em Si dando origem a SiF_{4(gasoso)}, deixando a solução livre do elemento e expondo outras fases minerais pelas quais o HNO₃ possui mais afinidade para início de suas dissoluções. Na segunda etapa, foi adicionado HCl 6 M + HNO₃ (65%, v/v) na proporção de 3:1 por 24 h a 130 °C em frasco fechado. Na terceira etapa, foi adicionado HNO₃ (65%, v/v) + H₂O₂ (35%, v/v) na proporção 2:1. O H₂O₂ foi adicionado aos poucos para evitar transbordamento, após este processo, os frascos foram fechados e deixados reagindo por 24 h a 60 °C. Na quarta etapa, foi adicionado 10 ml de uma solução de HCl 2 M e aquecido a 60 °C por 2 h e transferido para um tubo Falcon de 15 ml de massa conhecida. Ao fim, os tubos e as soluções foram pesados e seus pesos anotados para cálculo das diluições (Tonhá *et al.*, 2020).

As alíquotas foram diluídas em água Milli-Q para a determinação dos seguintes elementos: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn e Zr em ICP-OES

(Agilent, modelo 5100, USA) a fim de excluir a hipótese de qualquer metal em elevadas concentrações que possam inutilizar a fonte fosfática e servirem de comparativo em relação a outros elementos em maiores teores, com exceção do Si que é perdido durante a etapa de digestão com HF. Tais elementos como Mn, Cu, Zn, Mo e Co são micronutrientes essenciais para a nutrição de plantas, e avaliar a presença e a solubilidade destes metais em quantidades baixas é favorável ao material caso seja enquadrado como possível fonte de fosfato.

2.6. Determinação dos cátions solúveis em água e em ácido cítrico

Extrações em água e em solução de ácido cítrico a 2% (m/m) são métodos para determinação de fósforo solúvel em fertilizantes de origem mineral (Ministério da Agricultura do Brasil, Brasil, 2017) e descrita por alguns autores (Alcarde *et al.* 1976) (Figura 4, M3-M4). Como alternativa, pode-se usar ácido fórmico em vez de ácido cítrico (Alcarde *et al.*, 1975). Para garantir resultados fidedignos, foram adotados mecanismos de controle com extrações em triplicatas em cada amostra. Outro mecanismo adotado foi a escolha de uma das amostras como padrão analítico a partir de uma extração teste que apresentou teores solúveis em ácido cítrico significativos de P_2O_5 . A amostra padrão escolhida foi a amostra 11 (Tabela 2) que apresentou alto teor dos principais elementos analisados. A partir dela, foram feitas dez repetições intercaladas entre as demais amostras. Além disso, a amostra padrão foi introduzida em todas as etapas de análise utilizando o ácido cítrico como solução extratora.

Para a extração em ácido cítrico, foram pesados 0,4g das amostras em tubos falcon de 50 ml devidamente identificados. Foram adicionados, em cada tubo, 40ml de solução de ácido cítrico a 2% (m/m). Em seguida, as amostras foram agitadas em agitador rotador por 30 min e centrifugadas a 3000 rpm por cinco min. O sobrenadante foi separado e filtrado a fim de reduzir coloides no concentrado e armazenado para análises dos seguintes óxidos: Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , K_2O , MgO, Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2 . As alíquotas foram diluídas em água Milli-Q, quando necessário, para a leitura posterior em ICP-OES.

A extração em água tem como objetivo a solubilização de fosfatos prontamente solúveis, tais como fosfatos monocálcicos e fosfatos de amônio (Chien *et al.*, 1993). A extração em solução de ácido cítrico a 2% (m/m), específica para avaliar teores de

P₂O₅ e K₂O em fertilizantes de origem mineral, remove a fração solúvel que está principalmente ligada aos íons de Ca²⁺, Fe²⁺ e Mg²⁺ presentes no mineral. A água e o ácido cítrico são citados como parâmetros de estudo de viabilidade de rochas fosfáticas como fertilizantes, bem como fosfato natural e reativo (Alcarde, 1976; Brasil, 2018).

Para a extração em água, foram pesados 0,4g das amostras em tubos falcon de 50 ml devidamente identificados. Foram adicionados, em cada tubo, 40ml de água Milli-Q e em seguida, as amostras foram agitadas em agitador rotador por 30 min e centrifugadas a 3000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi separado, filtrado e armazenado para análises dos seguintes óxidos: Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, Na₂O, P₂O₅, SiO₂ e TiO₂. As leituras foram feitas posteriormente em ICP-OES.

2.7. Cinética de liberação de P₂O₅

Para esta etapa, foram selecionadas 3 amostras que apresentavam teores elevados, intermediários e baixos de P₂O₅ em ácido cítrico. As amostras foram submetidas a extrações contínuas em solução de ácido cítrico a 2% (m/m) em 10 etapas com diferentes tempos: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 e 180 min em 3 repetições/tempo (Figura 4, M5).

As amostras foram agitadas em agitador rotador, centrifugadas a 3000 rpm por cinco min. O sobrenadante foi separado, filtrado e armazenado até a extração da última batelada de amostras. As demais amostras continuaram o processo de extração até seus devidos tempos. Os extratos obtidos foram diluídos em água milli-Q, quando necessário, e os óxidos (Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, P₂O₅ e SiO₂) determinados em ICP-OES. Os resíduos sólidos, ao fim, foram lavados com água milli-Q em agitação por 30 min e centrifugados a 3500 rpm por 15 min. Os sobrenadantes foram descartados, os resíduos finais das repetições foram unificados em béqueres de 100 ml, secos a uma temperatura de 55°C em estufa até a completa desidratação das amostras e ao final guardadas em frascos limpos para posterior análise por DRX.

Esse método mostra o potencial de solubilidade de P₂O₅ e dos outros elementos como Ca, Fe, K, Mg na amostra, simulando a ação das raízes que liberam ácidos orgânicos de baixo peso molecular (Hoffland *et al.*, 1989; Barman *et al.*, 1992; Jones,

1998). A correlação do tempo de extração e dos teores solubilizados, indica a cinética de reação das amostras em relação ao extrator e as fases mineralógicas disponíveis.

Posteriormente, as amostras foram homogeneizadas e analisadas para avaliação mineral após extrações. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura - MEV (SEM - Scanning Electron Microscope) marca JEOL, modelo JSM-7001F, com análises pontuais utilizando o detector espectrométrico de dispersão de energia (EDS - energy-dispersive spectroscopy) do LMM – Laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Biologia da UnB. As mesmas amostras também foram submetidas a novas análises utilizando a técnica de difratometria de raio-X (DRX), utilizando as amostras em pó prensado em lâmina e analisadas no difratômetro de raio-X, o mesmo utilizado para a caracterização das amostras.

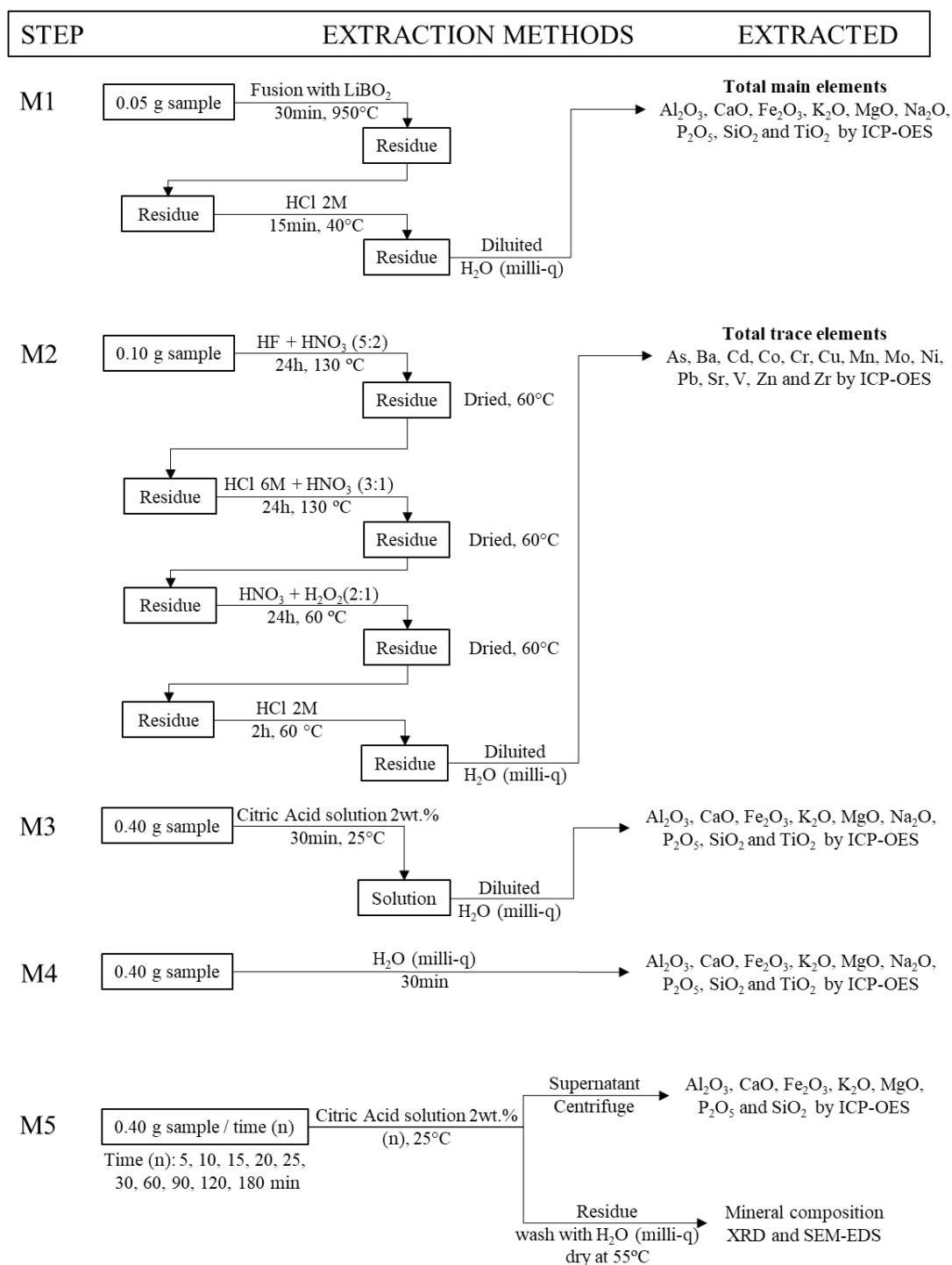


Figura 4. Fluxograma com diferentes técnicas de extração química aplicadas a todas as amostras, com exceção da etapa M5 que fez uso apenas de 3 amostras em triplicatas.

2.8. Controle e garantia dos resultados

O cálculo do limite de detecção relativo (L.D.) elementares do aparelho de ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) foi obtido a partir do resultado da leitura de sete brancos amostrais conforme as recomendações do Inmetro sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008, 2020). Os limites de detecção foram obtidos a partir do cálculo da estimativa pelo desvio padrão do branco dado (equação 1).

$$LD = \bar{X} + t \cdot s \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

$\bar{X}$ = média dos valores dos brancos da amostra;

t = abscissa do teste t-Student bilateral, de acordo com o tamanho amostral e com 95% de confiança;

s = desvio padrão amostral dos brancos.

Tabela 1 – Limites de detecção calculados no branco amostral em ICP-OES

Elemento	Linha (nm)	L.D. ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Elemento	Linha (nm)	L.D. ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
Al	308,22	66	Co	228,62	6,0
Ca	315,89	71	Cr	205,56	2,3
Fe	259,94	14	Cu	324,75	4,6
K	766,49	267	Mn	257,61	5,6
Mg	279,55	17	Mo	203,85	3,7
Na	589,59	31	Ni	231,60	4,3
P	213,62	33	Pb	220,35	8,9
Si	251,61	22	Sr	421,55	0,2
Ti	334,94	0,6	V	292,40	0,7
As	188,98	4,8	Zn	213,86	4,6
Ba	455,40	1,0	Zr	343,82	4,5
Cd	226,50	1,0			

Os resultados obtidos dos teores totais neste estudo foram verificados e validados a partir da utilização de materiais de referência com certificações internacionais (NIST - sedimento estuarino 1646a e USGS - basalto havaiano BHVO-2), e outro padrão de uso interno do próprio laboratório de Geoquímica da UnB (UNB-

B1 – basalto) com valores padronizados por Boaventura (1991) e utilizados continuamente em análises no laboratório.

Para a verificação dos resultados em extrações em solução de ácido cítrico a 2% (m/m), uma das amostras deste estudo foi analisada em 10 repetições e incluída em todas as extrações subsequentes a fim de se obter uma concentração média e desvio padrão relativo abaixo de 5% com exceção de K₂O que apresentou teores baixos a ponto de implicar no desvio padrão (Tabela 2).

Tabela 2 – Valores de referência obtidos a partir da amostra padrão após 10 extrações em solução de ácido cítrico a 2%.

Analito	Teor médio	Desvio padrão
	%	%
Al ₂ O ₃	0,151	4,3
CaO	6,345	2,8
Fe ₂ O ₃	1,128	2,1
K ₂ O	0,093	6,5
MgO	0,186	2,9
Na ₂ O	0,032	4,9
P ₂ O ₅	4,472	2,7
SiO ₂	0,357	2,1
TiO ₂	0,001	1,2

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAM, M.B.; BAHIANSE, I.C.; PORTO, C.G.; BRITO, R.S.C. Ministério de Minas e Energia. Projeto Fosfato Brasil – Parte I. Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral. Maisa Bastos Abram et al. (Org.) – Salvador, 2011. 526 p.
- ABRAM, M.B. Fosfato no Brasil. In: MELFI, A.J.; MISI, A.; CAMPOS, D.A.; CORDANI, U.G. (Org.) Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016. p. 96-115
- ADELEKE, R.; NWANGBURUKA, C.; OBOIRIEN, B.. Origins, roles and fate of organic acids in soils: a review. *South African Journal Of Botany*, [S.L.], v. 108, p. 393-406, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sajb.2016.09.002>.
- ALCARDE, J. C.; CATANI, R. A.; ALCARDE, A. S. Solubilidade de fosfatos naturais em solução de ácido fórmico a 2%. 1975. *Anais da E. S. A. “Luiz de Queiroz”*. Piracicaba - SP. Vol. 32, S.N. p. 705-715.
- ALCARDE, J. C.; PAULINO, V. T.. Avaliação do fósforo em fertilizantes através da solução de ácido cítrico a 2%: técnicas de extração. *Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, [S.L.], v. 33, p. 763-773, 1976. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0071-12761976000100062>.
- ARAÚJO, H. J. T.; RODARTE, J. B. M.; DE'ARCO, J. O.; SANTOS, D. B. BARROS, A. M.; TASSINARI, C. C. G.; LIMA, M. I. C.; ABREU, A. S.; FERNANDES, C. A. C. Geologia da Folha SB.20 – Purus. In: BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL. Folha SB.20 Purus: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro: DNPM, 1978. 566 p., p. 17-128. (levantamento de Recursos Naturais, 17).
- BARMAN, A.K., VARADACHARI, C., GHOSH, K. Weathering of Silicate Minerals by Organic Acids. I. Nature of Cation Solubilisation. *Geoderma*, 53 45-63, (1992).
- BIZINELLA G.A., SANTIAGO A.F., MELO A.F.F., SANTOS A., BORGES F.R., GODOY H.K., *et al.* (1980). Projeto Tapajós-Sucunduri - Relatório Final. 1980. Projeto Tapajós–Sucunduri. In: BRASIL, Ministério das Minas e Energia. Convênio DNPM/CPRM, Relatório Inédito (s. ident.) 8 v. Manaus. <https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/6686>. Accessed 12 September 2022
- BOAVENTURA, G.R. 1991. Performance do Espectrômetro de Emissão com Plasma (ICP), SPECTROFLAME FVM03, para Determinação de 20 Elementos Químicos nas Amostras de Referência Geoquímica DNC-1, W-2, UNB-B1 e UNB-G1. In: *Anais Congr. Bras. Geoq.* 3 ed, São Paulo: SBGq. 423-426p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de

- Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília: MAPA/ SDA/CGAL, 2017. 220 p.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 39, de 08 de agosto de 2018. Ficam estabelecidas as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura, na forma desta Instrução Normativa e seus Anexos I a V. **Instrução Normativa Nº 39, de 8 de agosto de 2018.** 154. ed. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 10 ago. 2018. Seção 1, p. 19.
- CHIEN, S. H.. Solubility assessment for fertilizer containing phosphate rock. *Fertilizer Research*, [S.L.], v. 35, n. 1-2, p. 93-99, fev. 1993. Springer Science and Business Media LLC.
- DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, set. 2006.
- DOQ-CGCRE-008, 2016. Orientação sobre validação de métodos de ensaio. Inmetro.
- GLENN, C. R.; FÖLLMI, K. B.; RIGGS, S. R.; BATURIN, G. N.; GRIMM, K. A.; TRAPPE, J.; ABED, A. M.; GALLI-OLIVIER, C.; GARRISON, R. E.; ILYIN, A. V.; JEHL, C.; ROHRLICH, V.; SADAQAH, R. M. Y.; SCHIDLOWSKI, M.; SHELDON, R. E.; SIEGMUND, H. 1994. Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation. *Eclogae Geologicae Helveticae*, v. 83, n. 3, p. 747-788.
- HOFFLAND, E.; FIDENEGG, G. R.; NELEMANS, J.A. Solubilization of rock phosphate by rape. *Plant and Soil*, v.44, p. 161-165. 1989
- JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere- a critical review. *Plant and Soil*, v.205, p.25-44, 1998.
- KULAIF, Y. Ministério de Minas e Energia - MME. Relatório Técnico 75 - Perfil dos Fertilizantes N-P-K. [S.l]: J.Mendo Consultoria, 2009. 64 p.
- MAGALHÃES, A. F. de J. Fosfatos naturais no Brasil. Cruz das Almas, BA: EMBRAPA-CNPMF, EMBRAPA-CNPMF Documentos, 53)1993. 17p.
- REIS, N. J. Rochas carbonáticas da região de Apuí, Amazonas. Manaus: CPRM, 2006. 60.p. (Informe de Recursos Minerais. Série Insumos Minerais para Agricultura, 12).
- SCHUELER, T. A.; DOURADO, M. L.; RIZZO, A. C. L. Processos biotecnológicos para a solubilização de rochas fosfáticas – O estado da arte. CETEM/MCTIC. Série Tecnologia Mineral, n. 102. Rio de Janeiro. 2019. 45p.
- SOUZA, A.E; FONSECA, D.S. Fosfato. In: RODRIGUES, A.F.S. Economia mineral do Brasil. Brasília: DNPM, 2009. p. 546-568.
- STOSCH, H.G. 2000. Geochemie der Seltenen Erden. Skript der Vorlesungen am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität zu Köln, v. 2.1.3.

- TENNUISEN, K.S. & BROWN, P.W., The Effects of Citric and Acetic Acids on the Formation of Calcium-Deficient Hydroxyapatite at 38°C, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 5, 291-298 (1994)
- TONHÁ, M. S., GARNIER, J., ARAÚJO, D. F., CUNHA, B. C. A., MACHADO, W., DANTAS, E., et al. (2020). Behavior of metallurgical zinc contamination in coastal environments: A survey of Zn from electroplating wastes and partitioning in sediments. *Science of the Total Environment*, 743. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140610>
- WEI, T. & SMITH, R.W. Anionic Activators Function in Cationic Flotation of Hematite, *Reagents in the Minerals Industry*, M.J. Jones and R. Oblott, eds., IMM, London, 41-45 (1984)
- ZHENG, X. & SMITH, R.W.. Dolomite depressants in the flotation of apatite and collophane from dolomite. *Minerals Engineering*, Vol. 10, No. 5. pp. 537-545, 1997

KINETICS OF PHOSPHOROUS RELEASE OF SEDIMENTARY ROCKS FROM APUÍ REGION, BRAZIL

Douglas Rodrigues MENDES¹; Adriana Maria Coimbra HORBE¹;
Jeremie GARNIER¹; João Gabriel VIEIRA¹

¹Programa de Pós Graduação em Geologia, Universidade de Brasília Instituto de
Geociências, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília,
Distrito Federal, Brazil

RESUME

Brazil is the seventh most important phosphate producer in the world, accounting for 3% of total production. About 20% of the national phosphate production is of sedimentary origin, while 80% is of magmatic origin. The increasing demand for phosphate has sparked interest in new deposits. In the northwest of Brazil, there is a new phosphorite deposit in the São Benedito Formation, Alto Tapajós Group. The samples in the present study were collected in the Apuí-AM region, which is part of the Alto Tapajós Group. Twelve samples were collected for chemical and mineral characterization, solubility in an aqueous medium, as well as standard tests with citric acid and kinetics of P₂O₅ release. The raw material is a compacted gray sandstone with fluorapatite and glauconite, with siderite cement occupying the empty spaces between the minerals. The samples exhibited total P₂O₅ content of up to 6% and solubility above 60% in a 2% citric acid solution. Other elements were also evaluated, along with some trace elements, but only CaO and Fe₂O₃ in some samples exhibited total contents above 5%. Mg and Mn, associated with siderite, showed total contents below 1.7%. The kinetics of extraction in citric acid were carried out at ten time intervals up to 180 minutes, revealing the correlation between soluble and total contents of CaO and P₂O₅, as well as MgO and Fe₂O₃. During the kinetics, the soluble contents of Fe₂O₃ and CaO had an impact on the performance of the citric acid solution in dissolving fluorapatite, thereby reducing its solubility. Some of the studied samples exhibited good total and soluble P₂O₅ contents that meet the minimum guarantees for natural phosphate fertilizers according to the Brazilian Ministry of Agriculture.

Keywords: *Phosphorus; Fertilizer; Fluorapatite; Citric acid.*

1. INTRODUCTION

Phosphorus is a limiting plant nutrient, especially in highly weathered tropical soils, such as those found in Brazil. The majority of phosphate is produced from apatite derived from igneous and sedimentary rocks. Although apatite is the primary phosphorus mineral in these rocks, the mineralogical composition, minor and trace elements that may act as contaminants, as well as the chemical composition of apatite (structural substitutions), the presence of other phosphates, porosity, and grain size can impact the agronomic performance of phosphate as a fertilizer and within the phosphorus cycle (Novais and Smyth, 1999; Scholz and Wellmer, 2013; Oxmann and Schwendenmann, 2014; Václavková *et al.*, 2018).

The solubility of phosphorus in fertilizers is commonly measured using extractors that simulate the root's extraction capacity in terms of available soil phosphorus (Binh and Zapata, 2002). To assess phosphorus solubility, fertilizer efficiency, and regulatory compliance, neutral ammonium citrate (NAC), citric acid (CA), or formic acid (FA) are employed (Chien and Hammond, 1978; Binh and Zapata, 2002; Brazil, 2018; Václavková *et al.*, 2018).

According to Brazilian regulations (Brazil, 2018), for natural phosphate (used directly in soil), a minimum of 5% total P_2O_5 and at least 15% of total P_2O_5 solubility in CA are required. For reactive natural phosphates, a minimum of 27% total P_2O_5 , 28% total CaO, and at least 30% of total P_2O_5 solubility in CA are required.

Brazil ranks as the world's seventh-largest phosphate producer, contributing 3% to the total production (Schueler *et al.*, 2019). According to the United States Geological Survey report (2023), Brazil produced 5.5 million tons of concentrated phosphate in 2022. About 20% of the national phosphate production comes from sedimentary sources, while 80% originates from magmatic sources. This provides roughly 50% of the phosphate used in agriculture, necessitating the import of phosphorus from other countries like Morocco, the United States, and Russia (Schueler *et al.*, 2019). Phosphate content varies, ranging from 5% P_2O_5 in the sedimentary Jauru-Serra do Caeté deposit in Mirassol D'oeste, southwestern Mato Grosso state, to 35% P_2O_5 in the sedimentary Lagamar deposit in the Lagamar municipality, Minas Gerais state (Abram, 2016).

65 The possibility of substantial phosphorus reserves, increasing phosphate
66 demand, the rising cost of fertilizers amid dwindling reserves of this non-renewable
67 resource, and the desire to reduce external dependence on phosphorus imports have
68 sparked interest in low-grade phosphate rocks. In the northern region of Brazil,
69 specifically in the São Benedito Formation within the Alto Tapajós Group, there are
70 sedimentary rocks with potential to be utilized as low-grade phosphorus fertilizer
71 (Reis, 2006). The mineralogical and chemical characteristics, as well as the release
72 kinetics of phosphorus, calcium, and iron in citric acid solution essential for properly
73 assessing phosphorus performance (Nishanth and Biswas, 2008) were investigated in
74 sedimentary rock samples from two locations. The objectives were to evaluate
75 phosphorus availability to plants and the potential of the fertilizer to be used "in natura"
76 as a slow-release fertilizer, or with minimal processing to enhance phosphorus use
77 efficiency over conventional phosphorus fertilizers and to mitigate environmental
78 pollution. Additionally, the impact of phosphorus content and the presence of other
79 minerals on phosphorus availability was assessed.

2. MATERIALS AND METHODS

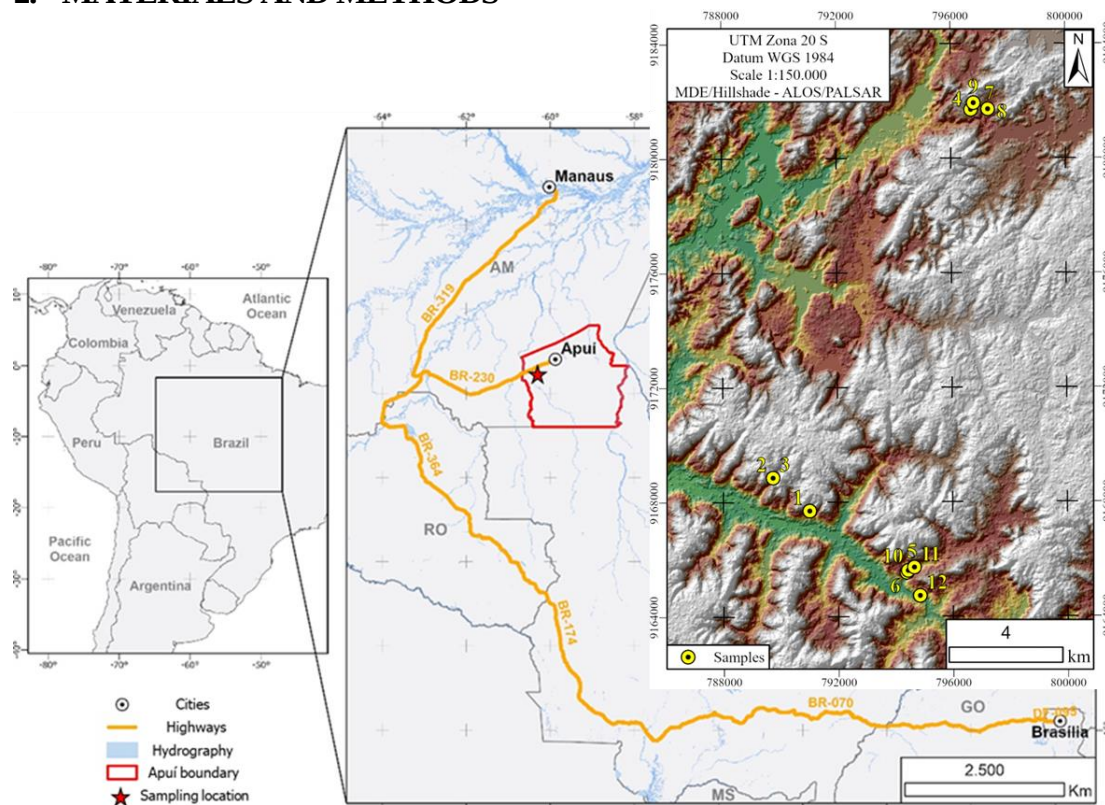


Figure 1. Location of the study area, Apuí-AM

Twelve comminuted samples were used for this study (Figure 1). XRD and chemical analysis were done to know the main features of these rocks' samples. The XRD analysis were done in all raw samples and in clay fraction in some samples (in the sample with high glauconite content (sample 5) and in the samples choose for chemical kinetic (samples 2, 10, and 11) in a RIGAKU, ULTIMA IV diffractometer with Cu tube. In the raw samples chemical analysis were determine the main elements (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2) after fusion with lithium metaborate (Figure 2, M1) and trace elements (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn and Zr) after acid dissolution (Figure 2, M2). Both elements' groups were determined in an ICP-OES (5100, Agilent, USA), and LOI (loss on ignition) by gravimetry at Universidade de Brasília, Brazil (Tonhá *et al.*, 2020).

Punctual chemical analysis was done in thin sections to know the chemical composition of apatite and glauconite. The thin sections done in samples 1 and 5.

were metallized using a carbon evaporator and analyzed by Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA), JEOL model JXA-8230.

To evaluate the fertilizer potential, it was done citric acid solution 2 wt.% (0.1 mol.L⁻¹) extractions at 25 °C (Figure 2, M3) and water (milli-Q) (Figure 2, M4). These two procedures were done in triplicate. The citric acid solution extraction is specific for P₂O₅ and K₂O evaluation in fertilizers of mineral origin. It is an organic acid that simulate the rhizospheres activities breaking the bonds of the mineral cations allowing to quantify the soluble fraction mainly Ca²⁺, Fe²⁺, and Mg²⁺ ions (Hoffland *et al.*, 1989; Barman *et al.*, 1992; Jones, 1998). Water extractions, allow determine soluble phosphates, such as monocalcium phosphates and ammonium phosphates (Chien *et al.*, 1993). In both methods, 0.4 g of the sample was used for 40 ml of extraction solution, stirred for 30 min, centrifuged at 3000 rpm for 5 min, and filtered in a 0.45-µm membrane to remove possible remain particles. Aliquots were diluted in ultrapure water (Milli-Q) and Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, Na₂O, P₂O₅, SiO₂ and TiO₂ were quantified at ICP-OES.

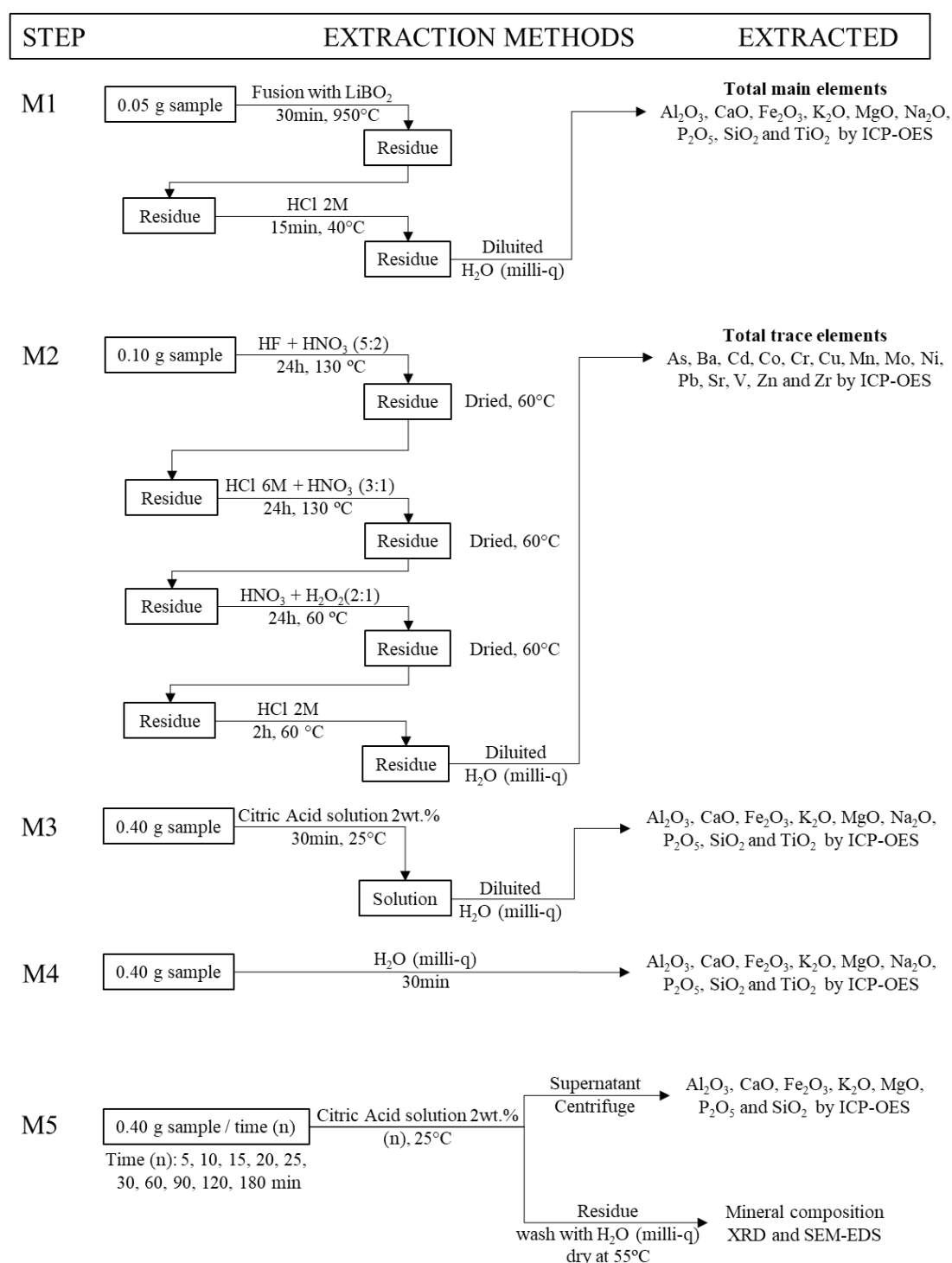


Figure 2. Method 1-5 flowchart – Different chemical extraction techniques used in the samples, With the exception of step M5, which was applied to only 3 samples, each in triplicate.

Finally, three samples (2, 10 and 11) that had low, medium and high total P₂O₅ content, were selected for the release kinetics procedures of phosphate ions as a

function of extraction time (Figure 2, M5). The samples were subjected to continuous extractions in a citric acid solution 2 wt.% in 10 steps with different durations: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, and 180 minutes, with 3 repetitions/time. Aliquots were diluted in ultrapure water (Milli-Q) and Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , P_2O_5 and SiO_2 .

Subsequently, the samples were washed with ultrapure water (Milli-Q), dried at 55°C, homogenized, and analyzed for mineral evaluation after extractions. As part of the evaluation, the scanning electron microscope (SEM) with point analyses utilizing the energy-dispersive spectroscopy (EDS) was used on the samples that underwent a 180-minute extraction, identifying the residual phases in the sample after the extraction period. The SEM used was the JEOL JSM-7001F, with point analyses utilizing the EDS detector. XRD and chemical analysis were done to know the main features of these rocks' samples. The XRD analysis were done in a RIGAKU, ULTIMA IV diffractometer with Cu tube. Both instruments are located at the Universidade de Brasília.

3. RESULTS

3.1. Rock features

The sandstone samples are grayish and massive. Colorless quartz and black to brown apatite (fluorapatite), both barely visible to the naked eye, are the most abundant minerals, followed by greenish glauconite and siderite, which acts as carbonate cement filling the spaces between the grains. The petrographic evaluation revealed that glauconite occurs in the form of microcrystalline aggregates with high sphericity, whereas fluorapatite exhibits a rounded shape with a lower degree of sphericity and can occasionally appear as a coating film on the glauconite grains (Figure 3). The quartz grains' shape, although obscured by silicification, are subrounded to spherical. Siderite exhibits birefringence under polarized light, with a pinkish color surrounding grain of fluorapatite and glauconite.

The samples were classified as: medium to coarse quartz phosphate sandstone (sample 1), fine quartz phosphate sandstones (sample 2 and 7), medium to fine quartz phosphate sandstone (sample 3, 6 and 12), medium quartz phosphate

sandstones (sample 4, 5, 8, 10 and 11), coarse quartz phosphate sandstone (sample 9).

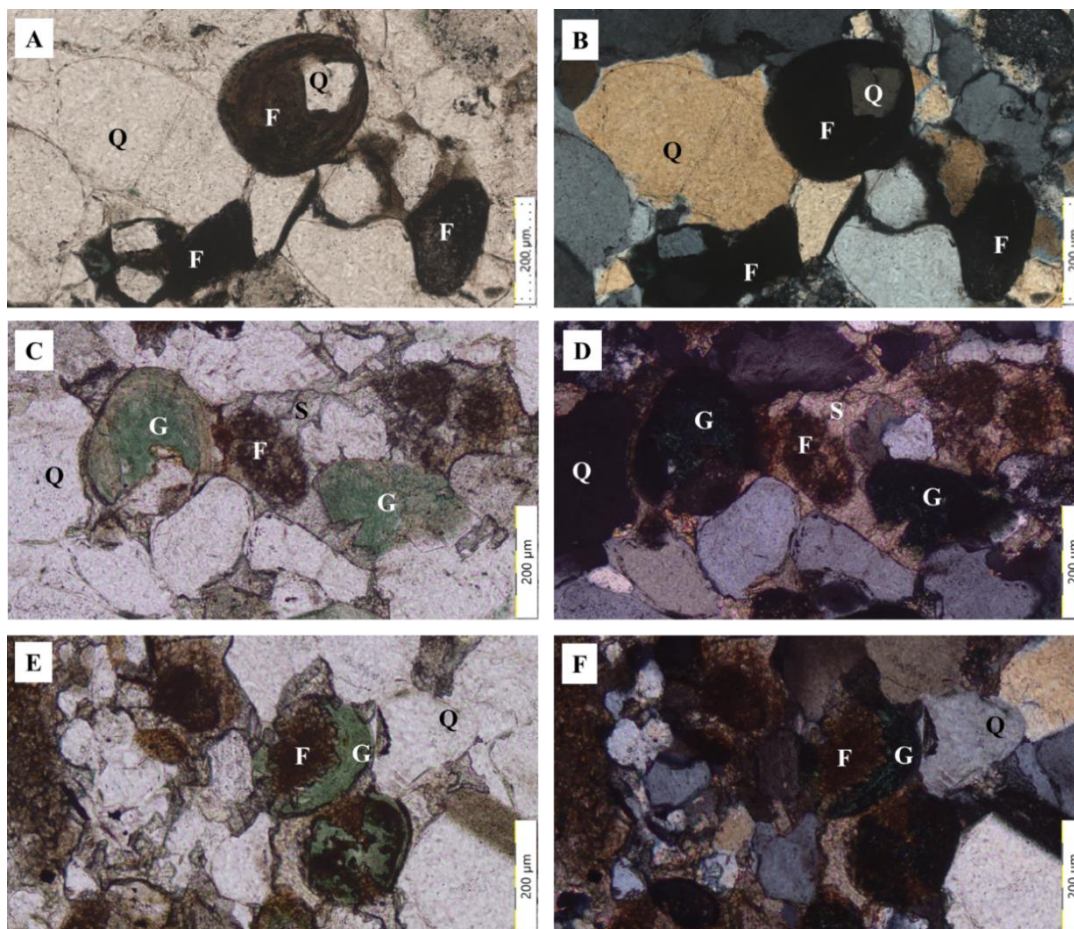


Figure 3. Thin section of sample 1 and 5. 3A: N// (plane-polarized light) and 3B: NX (under crossed polars) sample 1, both showing fluorapatite (F) round grains, some with quartz (Q) inclusions; 3C: N// (plane-polarized light) and 3D: NX (under crossed polars) sample 5 both showing fluorapatite (F), glauconite (G) and siderite (S); 3E: N// (plane-polarized light) and 4F: NX (under crossed polars) sample 5 showing fluorapatite (F) inclusions in glauconite (G) grain;

The samples XRD diffractograms indicate quartz, fluorapatite, and microcline as the most abundant minerals present (Figure 4). Siderite was more prominently identified in only a few samples (1, 2, 4, 5, and 11), as its main reflection overlaps with that of fluorapatite. The clay fraction of samples 2, 5, 10, and 11 show that gypsum and glauconite also occur (Figure 5).

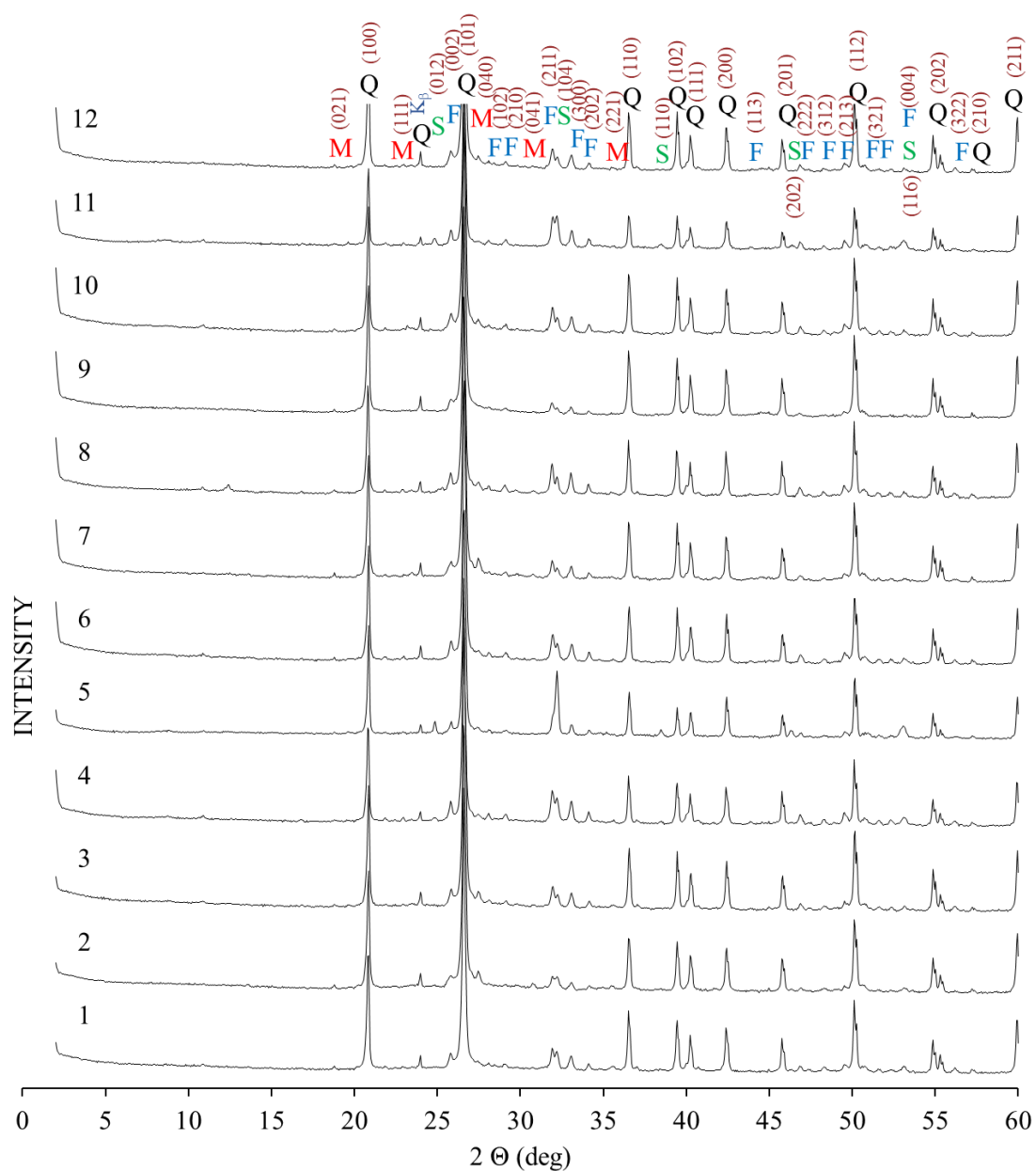


Figure 4. X-ray diffractograms patterns of the study samples. F-fluorapatite, M-microcline, Q-quartz and S-siderite.

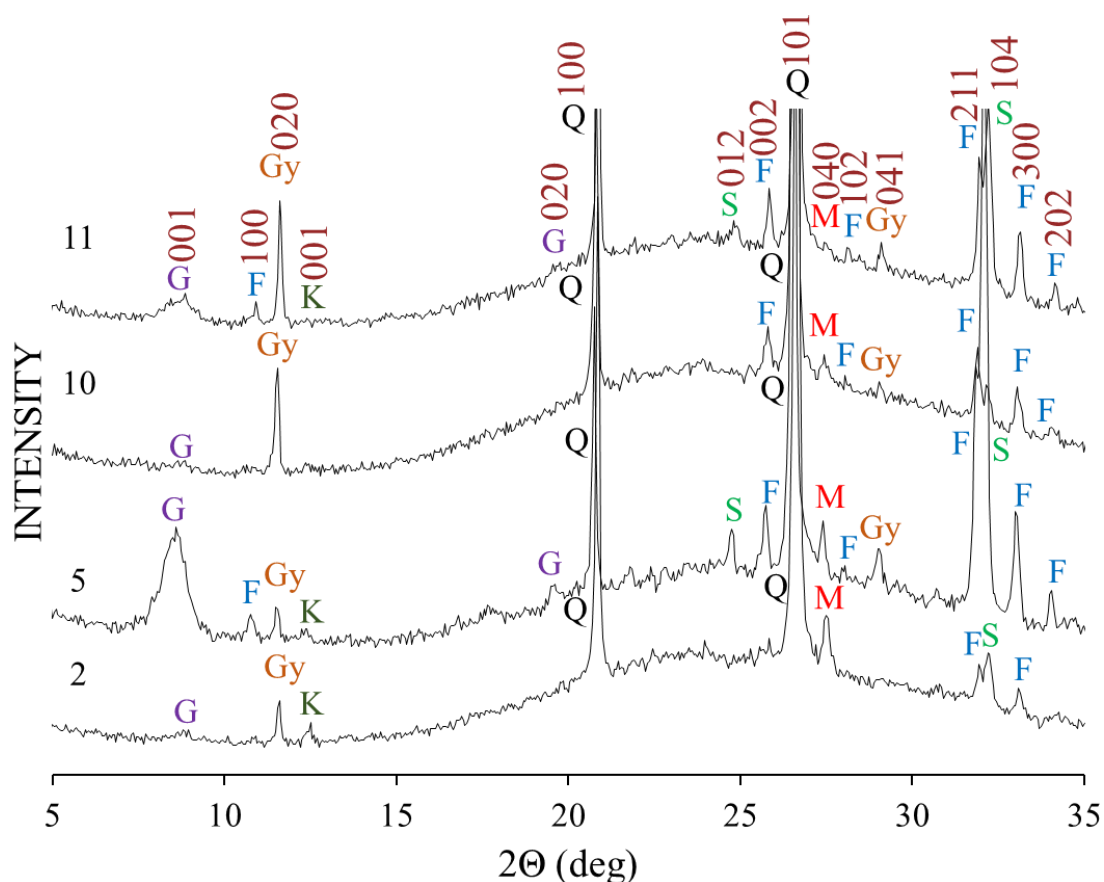


Figure 5. Samples 2, 5, 10 and 11 X-ray diffraction patterns of the clay fraction. F-fluorapatite, G-glaucanite, Gy-gypsum, K- kaolinite, M-microcline, Q-quartz and S-siderite.

The EPMA technique, performed on samples 1 and 5 (Table 1), complemented the XRD technique in identifying mineral phases in the samples. Fluorapatite have the higher P_2O_5 and CaO content (1p2, 1p3 and 1p4 Table 1). The ratios between these elements indicate the mineral present in the sample is likely fluorapatite, with theoretical ratio (1.318). The glaucanite with 30 to 54% of SiO_2 , is a Fe-glaucanite with minor content of K_2O and Mg (1p1 and 5p1 to 5p5, Table 1). 1p5 and 5p6 and 5p7 show the chemical composition of siderite.

Table 1. Total contents of sample 1 and 5 obtained by electron probe micro-analyzer (EPMA). The molecular concentrations are in wt.%.

Sample	M	Molecular formule	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	CaO/ P ₂ O ₅	Total
1 p1	G	FeKMgAlSi ₄ O ₁₃	53.96	9.45	0.26	0.11	16.42	7.17	5.98	0.13		93.5
1 p2	F	Ca ₅ P ₃ O ₁₃	0.62	0.30	54.12	41.99	0.31	0.11	0.09	0.33	1.29	97.9
1 p3	F	Ca ₅ P ₃ O ₁₃	0.46	0.26	54.52	43.58	0.66	0.08	0.07	0.07	1.25	99.7
1 p4	F	Ca ₅ P ₃ O ₁₃	0.18	0.13	52.66	44.99	1.05	0.02	0.04	0.27	1.17	99.4
1 p5*	S	Fe ₃ MgMn _{0.1} O ₆	0.18	0.07	0.32	0.00	45.82	0.06	10.53	2.48		59.5
5 p1*	G	FeKMgAlSi ₄ O ₁₁	47.01	10.20	0.19	0.13	8.17	5.55	4.23	0.00		75.5
5 p2*	G	FeKAlSi ₄ O ₁₁	44.66	12.98	0.32	0.31	8.16	6.27	3.59	0.14		77.5
5 p3*	G	FeKMgAlSi ₄ O ₁₄	30.03	6.36	7.07	6.54	3.78	3.20	3.25	0.06		61.4
5 p4*	G	FeKMgAlSi ₄ O ₁₉	30.86	6.28	21.15	16.50	6.50	3.87	2.81	0.15		89.4
5 p5*	G	FeKMgAlSi ₆ O ₁₉	48.50	12.48	0.62	0.32	8.51	6.63	3.97	0.06		83.0
5 p6*	S	Fe ₅ MgMn _{0.2} O ₆	0.57	0.08	0.54	0.05	45.91	0.04	6.95	2.27		66.4
5 p7*	S	Fe ₃ Mg ₂ Mn _{0.2} O ₁₀	0.06	0.02	0.20	0.05	50.26	0.04	8.33	2.60		65.5

* The total values below 100% correspond to the content of CO₃ and H₂O that were not detected by the equipment. Na₂O, Cl, TiO₂, V₂O₃, NiO, Cr₂O₃ and BaO are below 0.4%. M – mineral, F- fluorapatite, G- glauconite, S- siderite.

3.2. Total chemical composition

Among the twelve analyzed samples, the total P₂O₅ contents vary between 1.33% and 5.91% (sample 2 and 11 respectively, Table 2), SiO₂ contents are above 75%. The remain elements with high content are CaO (1.4% - 8.0%), K₂O (0.6% - 1.3%) and Fe₂O₃ (0.7% - 6.7%) (Table 2). Among the elements with lower content (Table 2), Mn stands out with the high concentrations above 58 mg.kg⁻¹, especially the samples 4, 5 and 11 with 641, 2400 and 1518 mg.kg⁻¹ respectively, followed by Cr (<728 mg.kg⁻¹), Zr (< 274 mg.kg⁻¹), Co (< 187 mg.kg⁻¹) and Ba (< 110 mg.kg⁻¹). As, Cd, and Pb reaching less than 45 mg.kg⁻¹.

Table 2. Total chemical composition of the study samples. Major elements are in wt.% and trace elements are in mg.kg⁻¹.

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO₂	90.47	90.37	86.35	80.58	76.69	85.30	92.18	82.26	95.94	86.18	75.35	89.27
Al₂O₃	0.95	1.04	1.32	1.15	1.15	0.89	0.91	1.36	0.66	0.98	1.21	0.92
CaO	3.39	1.76	3.16	6.98	3.79	6.39	2.66	5.55	1.39	4.85	8.05	3.56
P₂O₅	2.58	1.33	2.36	5.18	2.71	4.69	1.96	4.22	1.41	3.60	5.91	2.69
Fe₂O₃	1.76	0.84	0.70	2.50	6.65	1.50	1.29	1.91	1.15	1.07	5.41	1.23
K₂O	0.95	1.10	1.11	1.27	1.11	1.00	1.04	1.12	0.64	1.15	1.07	1.29
MgO	0.27	0.18	0.11	0.44	1.67	0.18	0.09	0.31	0.02	0.10	1.17	0.07
Na₂O	0.10	0.29	0.14	0.16	0.08	0.15	0.16	0.13	0.10	0.13	0.10	0.12
TiO₂	0.06	0.06	0.05	0.04	0.06	0.05	0.06	0.04	0.03	0.05	0.05	0.06
LOI	1.70	1.13	0.89	2.22	6.08	1.18	0.55	1.22	0.54	0.82	4.34	0.72
Total	102.23	98.11	96.18	100.52	99.98	101.33	100.90	98.13	101.87	98.93	102.67	99.93
As	11	5.5	9.1	12	11	15	5.4	10	1.9	11	18	11
Ba	60	110	79	67	71	84	89	65	52	96	68	74
Cd	0.7	0.3	0.2	1.1	3.3	0.6	0.5	0.8	0.5	0.4	2.4	0.5
Co	175	187	145	46	90	34	24	40	3.1	25	35	23
Cr	11	20	24	390	24	450	649	430	728	518	378	625
Cu	13	3.4	6.7	19	7.7	15	11	25	13	12	11	10
Mn	383	276	160	641	2400	322	184	136	58	234	1518	147
Mo	1.0	0.38	<0.3	3.3	<0.3	3.9	5.8	3.9	6.1	15	3.3	5.4
Ni	25	13	21	44	17	40	29	35	16	34	38	41
Pb	41	17	33	34	16	45	10	19	9.4	36	32	37
Sr	47	28	45	82	40	84	36	60	28	68	77	64
V	4.8	3.9	5.7	13	12	10	10	11	8.6	8.5	15	9.3
Zn	11	5.4	7.2	12	26	11	7.7	15	7.7	8.5	16	7.1
Zr	42	274	84	42	85	118	223	55	43	62	46	81

There are direct and positive correlations between Fe₂O₃ vs MgO, as well as Fe₂O₃ vs Mn, Cd and Zn (Figure 6A and B). There is also correlation between Fe₂O₃ and LOI (Figure 6A) related to siderite that is a carbonate mineral (CO₃). P₂O₅ vs CaO and Sr are also correlated (Figure 6C and D). However, P₂O₅ show lower correlation with Ni, As, and V (Figure 6D), which are cationic potential substitutes for Ca²⁺ in fluorapatite (Freyssinet *et al.*, 2005; Pan and Fleet, 2002). There were no significant correlations among the other elements ($R^2 < 0.5$).

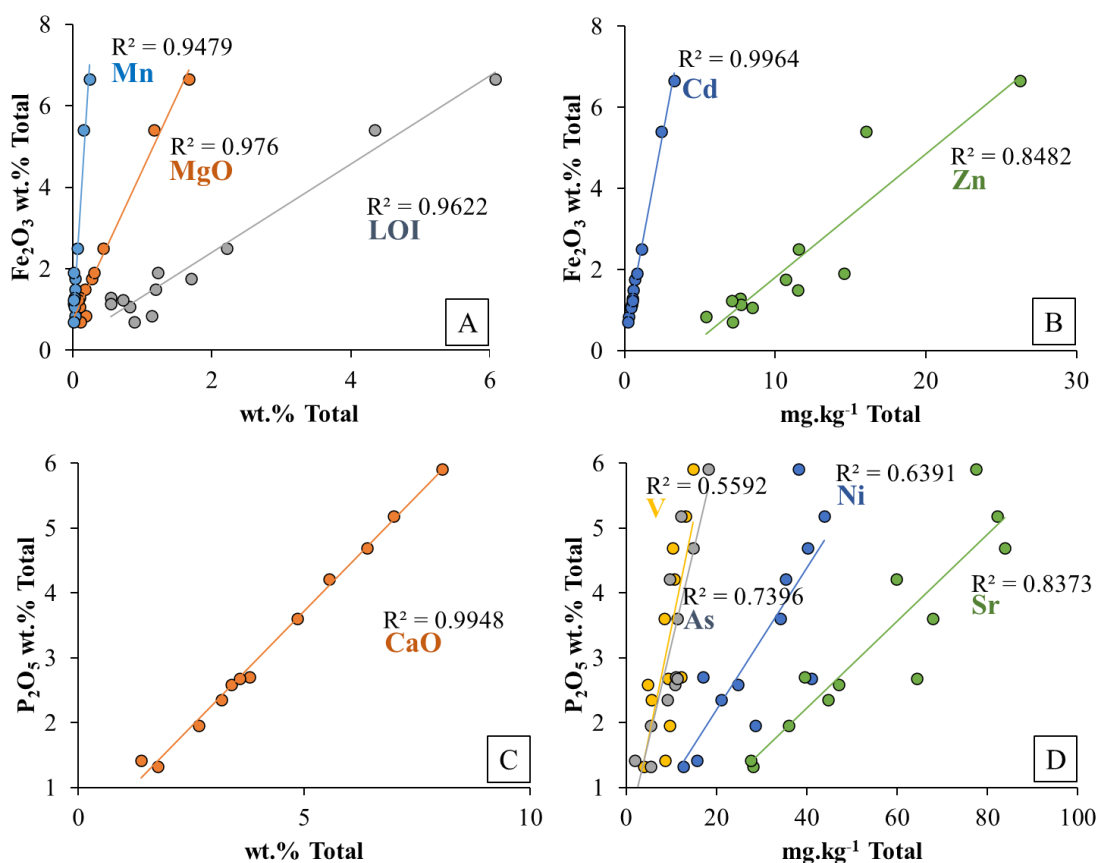


Figure 6. Correlations between the main results obtained from stages M1 and M2. A: Correlation between Fe_2O_3 and Mn, MgO and LOI; B: Correlation between Fe_2O_3 and trace elements: Cd and Zn; C: Correlation between P_2O_5 and CaO; D: Correlation between P_2O_5 and trace elements: As, Ni, Sr, and V.

3.3. Soluble in water and citric acid solution 2wt.%

There were no considerable soluble contents in the extractions carried out in Milli-Q water (< 0.1 wt.%, Table 3), indicating the absence of readily soluble phases. However, in the solutions after citric acid extraction, there are considerable P_2O_5 content (Table 4), recovering 69% to 100% of the total content (Figure 7). Notably, samples 4 and 11 stood out 4.4% of P_2O_5 , achieving recoveries of 82% and 74% respectively, relative to the total content, while samples with lower P_2O_5 content (sample 2 and 10), from 1.3% to 3.4% of P_2O_5 soluble in citric acid, exhibited recoveries above 90%. However, it cannot be asserted that low content of P_2O_5 is indirectly proportional to its solubility, since samples 5 and 12 with 2.7% of P_2O_5 recovery only 80% and 100% of P_2O_5 , respectively (Figure 7).

The citric acid solution extraction recovered higher CaO (between 65% to 100%) quite similar to the P₂O₅ recovery 71% to 100% (Table 4 and figure 7). This effectiveness and the positive correlation between these elements already expected (Catani, 1970), indicates the efficiency of this procedure to solubilize fluorapatite.

The Fe₂O₃ that is the third element with higher concentration, shown a negative recovery correlation, the highest values of Fe₂O₃ recovered are in samples with lower Fe₂O₃ contents (Figure 7). Sample 7 and 8 with 1.29 wt.% and 1.15 wt.% of Fe₂O₃, respectively, recoveries 79% and 53%, respectively. On the other hand, sample 5, which has 6.65 wt.% of Fe₂O₃ recovery only 3.1%. The other elements, in most samples, show a recovery of less than 20% after citric acid extraction (Table 4).

Table 3. Soluble contents in mg.kg⁻¹ (<0.1 wt.%) of the study samples obtained after Milli-Q water extraction technique.

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO	840	357	415	1191	332	861	976	1334	183	1158	600	616
P₂O₅	291	274	281	548	66	557	468	493	132	676	388	460
K₂O	212	248	215	410	131	328	173	115	<0.30	345	640	311
SiO₂	32	61	30	136	28	160	117	107	33	201	190	126
MgO	114	71	48	121	210	68	119	206	8.1	67	169	44
Na₂O	14	9.3	14	28	<0.03	27	22	20	<0.03	<0.03	30	27

Al₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ are < 2 mg.kg⁻¹

Table 4. Soluble contents after citric acid solution 2wt.% extraction (in wt % for CaO and P₂O₅, the other are in mg.kg⁻¹) of the study samples.

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO	3.37	1.77	3.21	5.92	3.00	4.57	2.70	4.17	1.42	4.75	6.16	3.67
P₂O₅	2.47	1.28	2.38	4.25	2.16	3.04	1.87	3.04	1.31	3.35	4.35	2.71
Fe₂O₃	2470	1685	884	6601	2034	4571	6829	6625	9039	6077	9909	6132
K₂O	350	696	229	560	297	408	417	212	117	724	1149	644
SiO₂	622	286	344	1086	268	913	516	1613	450	912	2534	1258
Al₂O₃	808	504	404	952	246	633	635	2121	2088	771	1610	1354
MgO	340	210	81	424	382	215	216	767	32	163	1743	222
Na₂O	211	91	141	310	135	300	101	222	71	272	354	353
TiO₂	6.0	4.0	4.2	8.3	2.6	11.1	3.8	7.2	5.1	11.2	13.2	13.1

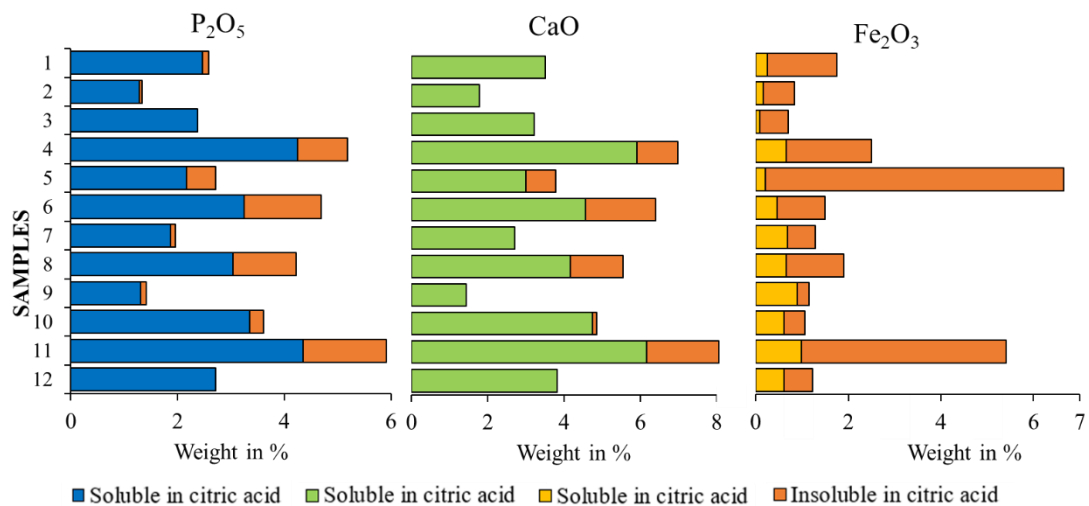


Figure 7. P₂O₅, CaO and Fe₂O₃ soluble in citric acid solution relative to the total content.

3.4. Citric acid kinetics

The kinetics extraction with citric acid solution 2wt.% release at 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, and 180 minutes done in samples 2, 10, and 11 with low, medium and high P₂O₅ content (1.3, 3.6 and 5.9 wt% respectively, Table 2, and Figures 8), to know the ion release kinetics as a function of extraction time, shown that at least 60% of CaO and P₂O₅ were release after 30 min (Figure 8). Sample 2 with the lower P₂O₅ content, 90-100% of CaO and P₂O₅ was solubilized after 30 minutes. In sample 10, with the medium P₂O₅ content, 80-90% of CaO and P₂O₅ are solubilized in the first 30 minutes, and in sample 11 with the higher P₂O₅ content, only 60-75% of CaO and P₂O₅ are solubilized in the same time (Figure 8). After this time, there is a decrease in the solubilization capacity in samples 2 and 10, while did not reach 100% solubility even after 180 minutes in sample 11, as indicate the fluorapatite remains in the residue (Figure 10). There is no fluorapatite after 180 minutes in samples 2 and 10 (Figure 9).

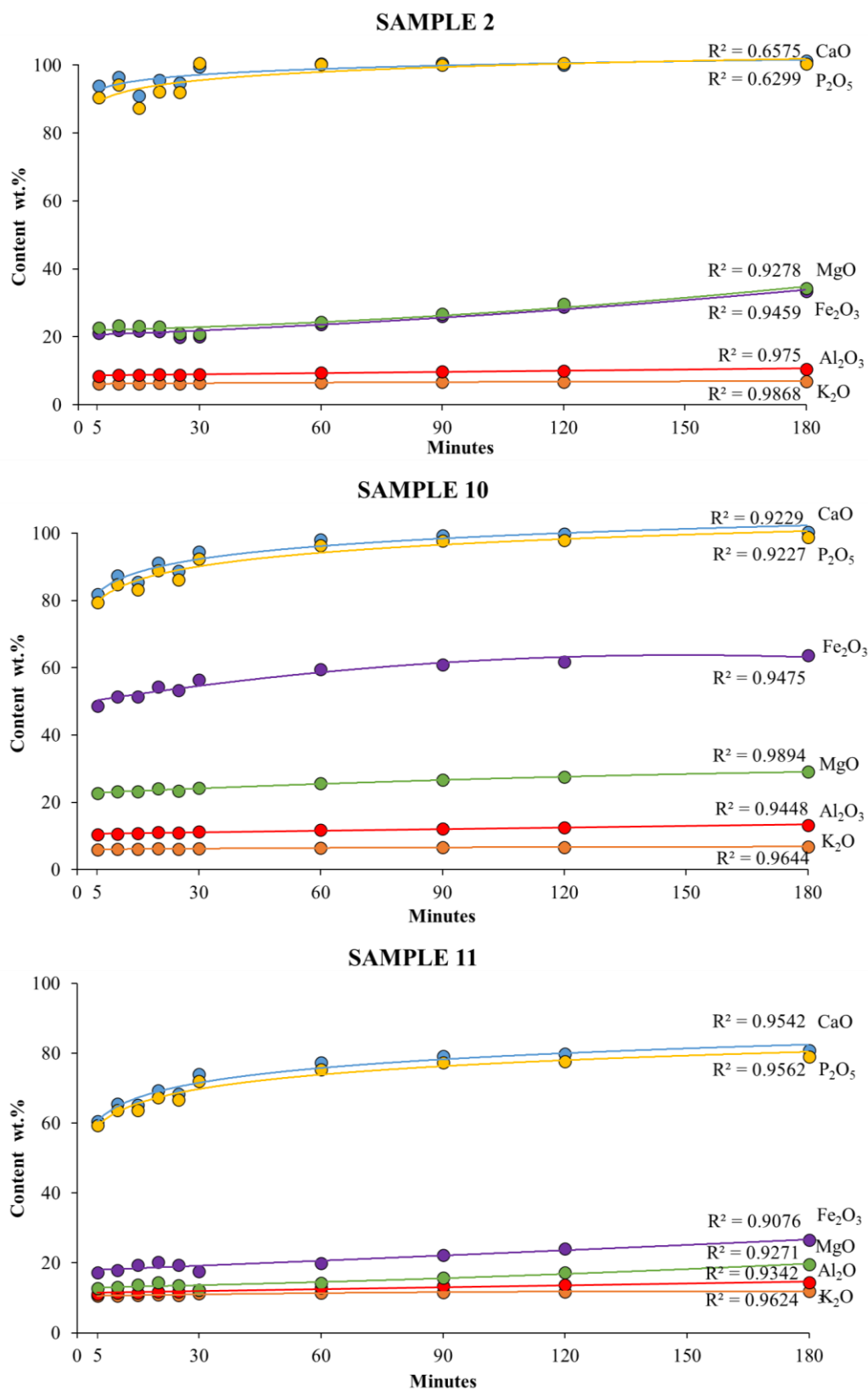


Figure 8. Release kinetics curves in citric acid solution relative to the total content. SiO_2 has solubility lower than 0.5 wt%.

For the other elements the release after 30 min were lower than 30% (Figure 8), except for Fe_2O_3 in sample 10 that release almost 60%. In samples 2 and 11, Fe_2O_3 and MgO exhibit the same behavior and rate during the extraction times (Figure 8), their solubility increased in the first 20 minutes, decreasing after this time, although these elements solubility is slighted higher in sample 2. On the other hand, sample 10 that showed the highest Fe_2O_3 solubility, only less than 30% of MgO was released. While samples 2 and 10 do not show remains of fluorapatite and siderite (Figure 9), sample 11 show remains of these minerals even after 180 minutes (Figure 11).

The SEM-EDS images (Figure 11) with microcline and quartz in sample 2 and 10 (Figure 11A and B) and gypsum, quartz and siderite only in sample 11, confirm the high efficiency of citric acid extraction in the apatite congruent solubilization. However, it is important to note that the absence of fluorapatite and siderite in the XRD analysis, especially in samples 2 and 10 (Figure 9), does not necessarily imply in their complete dissolution, but in its low concentration relative to other minerals present.

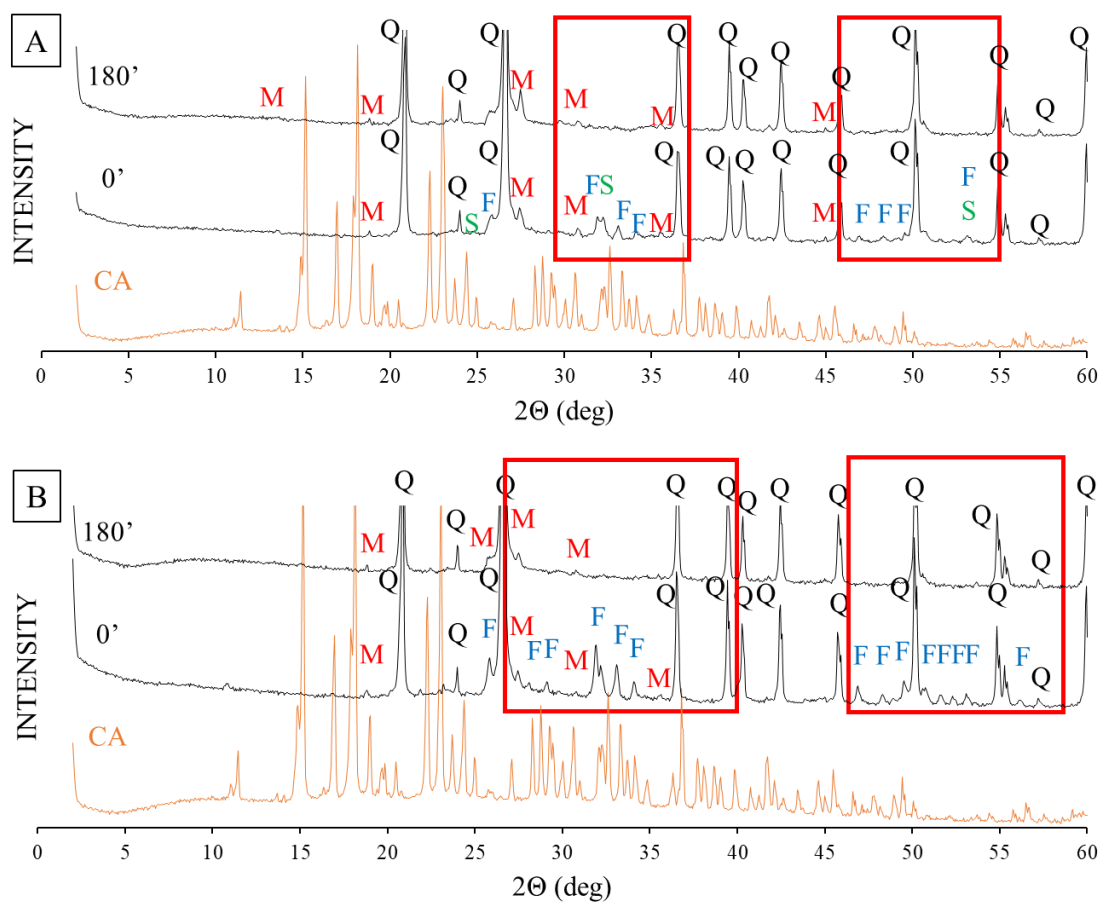


Figure 9. X-ray diffractograms of sample 2 and 10 before and after kinetics extraction with citric acid solution in 180 minutes. X-ray diffractograms showing the most representative minerals present in the sample 2 (9A) and sample 10 (9B). Samples: CA – citric acid p.a., F-fluorapatite, M-microcline, Q-quartz and S-siderite.

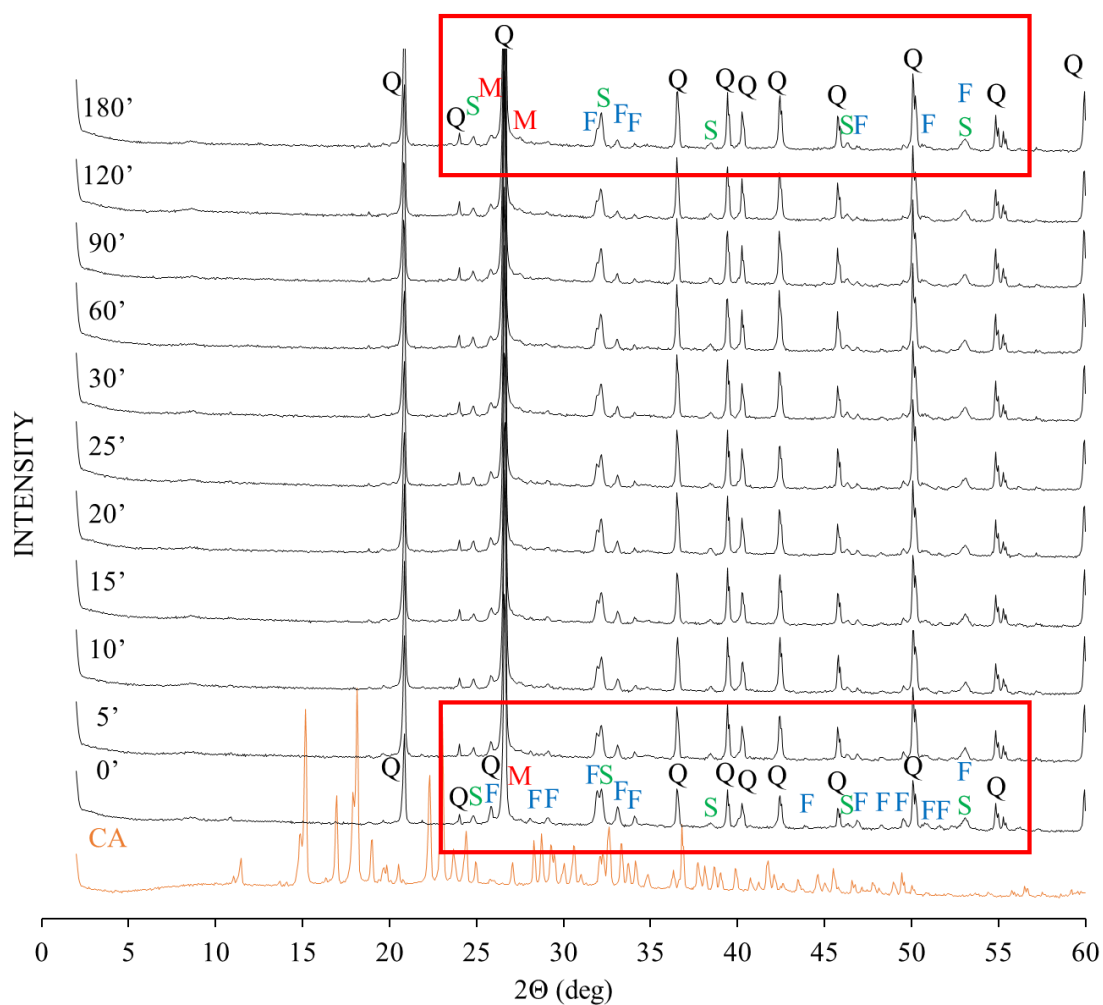


Figure 10. X-ray diffractograms in sample 11 before and after kinetics extraction with citric acid solution in different times. CA – citric acid p.a., F-fluorapatite, M-microcline, Q-quartz and S-siderite.

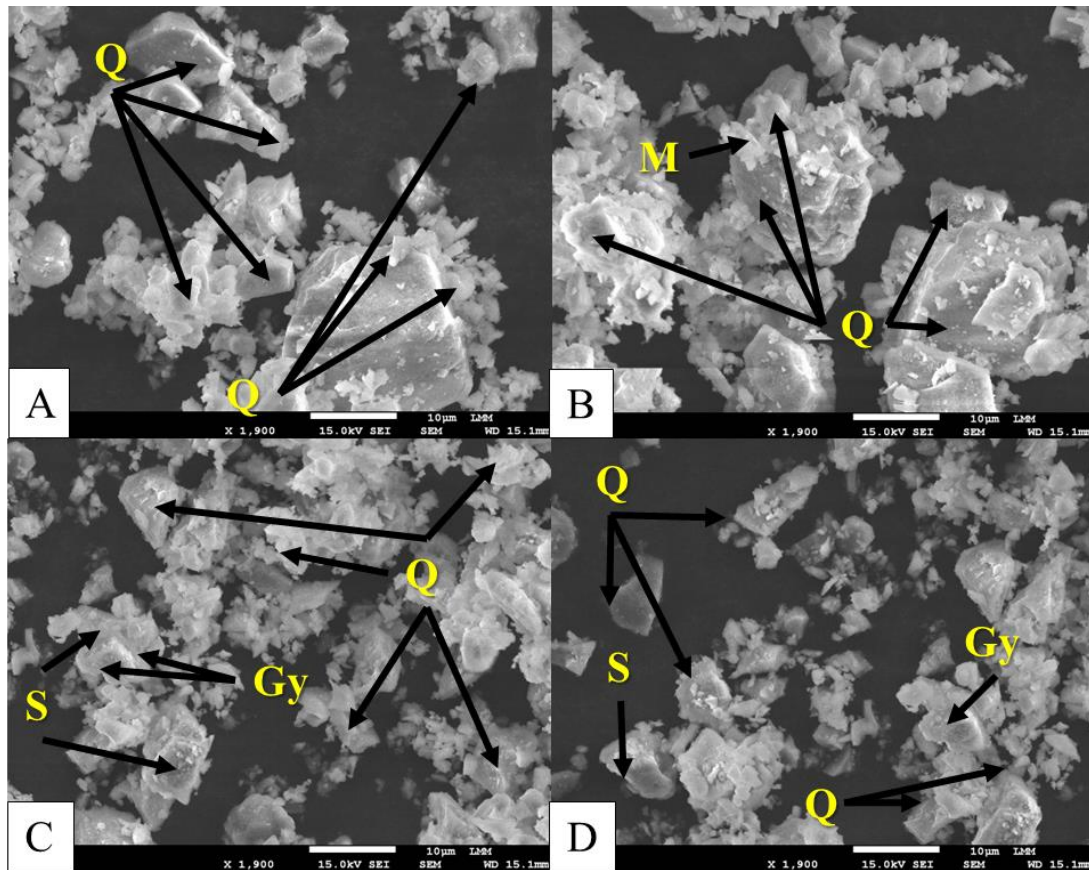


Figure 11. SEM-EDS images showing the residual minerals in the sample 2 (11A), sample 10 (11B) and sample 11 (11C-D). After kinetics extraction with citric acid solution for 180 minutes. Gy-gypsum, M-microcline, Q-quartz and S-siderite.

4. DISCUSSION

The perfect correlation between CaO vs P₂O₅ in total content and after citric acid procedures and the 1.17 to 1.29 CaO/P₂O₅ ratios in the EMPA analysis (Figure 6C, 12A, Table 1) close to the theoretical fluorapatite composition (1.32) (McClellan, 1980), acknowledge that these elements are only in the fluorapatite structure. However, the kinetic procedures that solubilized only 60-75% of CaO and P₂O₅ in sample 11 (Figure 8) and fluorapatite remains in the residue (Figure 10), highlighted the efficiency of the kinetic method is indirectly related to the total fluorapatite (P₂O₅ and CaO) content in the samples. This is probably related to the citric acid saturation and the consequent apparent inability to solubilize all fluorapatite in samples with more than ~ 4 to 5 wt% of P₂O₅ as indicate the correlation curves of Figure 13A. The slightly higher content of CaO relative to P₂O₅ reflects these elements

proportion in the fluorapatite formula (Table 1). The more linear correlation curves after 30 minutes (Figure 8) confirm that saturation is achieved after this time interval in the studied samples, indicating a higher extraction efficiency as indicated by the standard method of extraction with a 2% citric acid solution (Brasil, 2017).

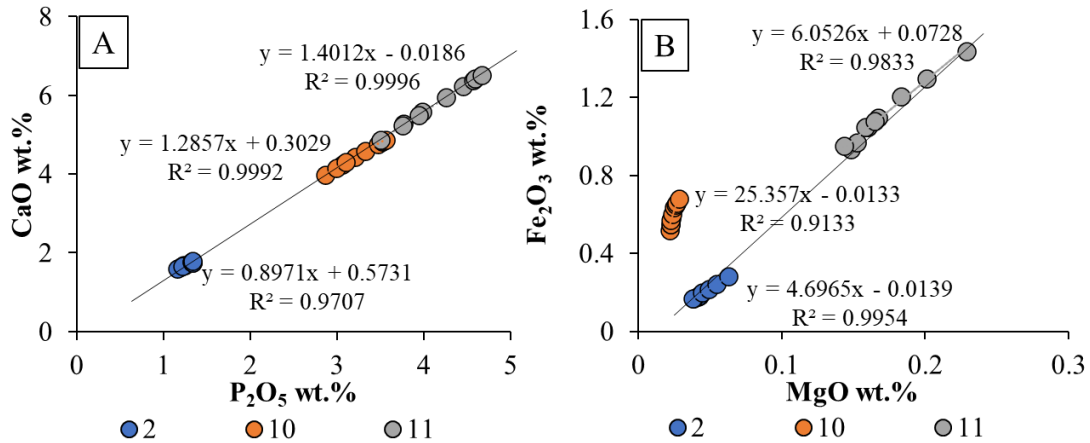


Figure 12. Correlation between **A.** CaO vs P₂O₅ and **B.** Fe₂O₃ vs MgO in the solution after kinetics extractions with citric acid extraction in samples 2, 10, and 11.

The kinetic also highlighted the slighted higher Fe₂O₃ and MgO solubility in sample 2 than sample 11 (Figure 8). The samples 2 and 11 have a Fe₂O₃ and MgO close correlation ($R^2 = 0.98$), with similar slopes (4.7 and 6.1, Figure 12B), indicate their common origin, that is, in MgO-rich siderite since glauconite in sample 2 (Figure 5) is not affected by citric acid. However, in sample 2 with lower Fe₂O₃ and MgO content, all siderite disappears in the kinetic procedures as indicate the XRD (Figure 9), while in sample 11 only part of siderite was solubilized as indicate the remain of siderite (Figure 10). This remains of siderite is also probably related to the saturation of citric acid solution. Sample 10 with a Fe₂O₃ and MgO with different correlation ($R^2 = 0.91$ and slope of 25.4, Figure 12B) and higher Fe₂O₃ solubilization rate than MgO (Figure 8), suggest more than one soluble Fe₂O₃ minerals in the sample, probably pyrite. This mineral occurs in other samples not analyzed in this study.

The kinetics of the three samples demonstrate that the solubility of CaO and Fe₂O₃ influences the recovery of P₂O₅, as indicated by the slopes of the curves, which are lower in sample 11 with higher content and higher in sample 2 with lower content

(Table 2, Figure 13). Only the curves for CaO and P₂O₅ maintain linearity (Figure 13A), confirming that CaO and P₂O₅ are present in the same mineral and that the concentration of CaO does not influence the saturation of P₂O₅, unlike Fe₂O₃. As the solubility of Fe₂O₃ increases, the recovery of P₂O₅ tends to remain constant with longer exposure time (sample 11, Figure 13B). The saturation of the solution is due to the chelating capacity of the carboxylic group of citric acid with Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ and Mn²⁺, as well as its potential for adsorption on carbonate surfaces (Wei and Smith, 1984; Tenhuisen and Brown, 1994; Zheng and Smith, 1997; Porto, Neto, Finzer, 2018).

The smallest efficiency of citric acid kinetics for Al₂O₃ and K₂O is related to the low solubility of glauconite and microcline (Barman, Varadachari, Ghosh, 1992).

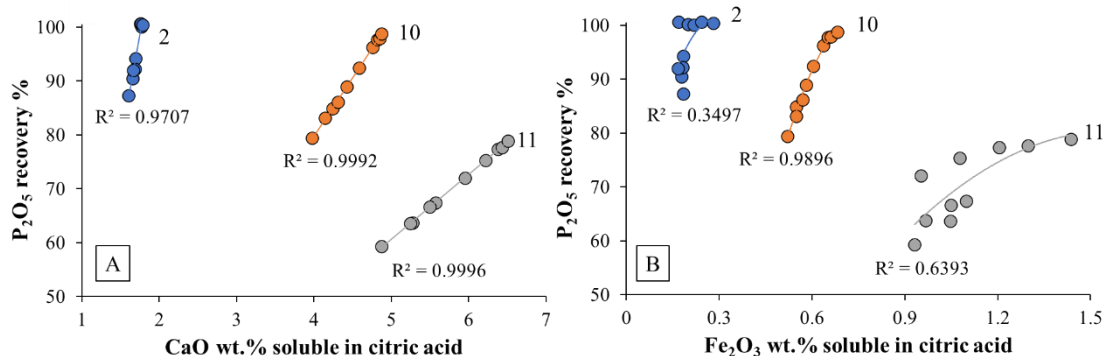


Figure 13. Correlation between the results of kinetics extractions CaO soluble vs P₂O₅ recovery (13A) and Fe₂O₃ soluble vs P₂O₅ recovery(13B).

As natural phosphates, only samples 4 and 11 with total contents above 5% of P₂O₅ (5.18% and 5.91%, respectively) comply with the minimum guarantee specified in the Brazilian regulatory instruction N° 39, dated August 8, 2018 (Brasil, 2018). A possible blend of samples 4, 6, 8, and 11 would achieve an exact average of 5% of P₂O₅. Of these 5%, solubility must be at least 15% in a citric acid solution (2 wt%). The obtained data show that the samples have soluble P₂O₅ contents compatible with the standard and, therefore, qualify as natural phosphate fertilizers. The concentration of trace elements (Table 2) in the studied samples does not constitute obstacles to their commercialization.

Although total SiO₂ content is above 75.4%, there are no specifications for maximum SiO₂ content for natural phosphate fertilizers. Potential benefits to plants

resulting from the presence of SiO_2 in the soil can be highlighted, as it holds significance for the growth of grasses (such as rice, wheat, and sugarcane). Its presence is associated with enhanced plant resilience against pest attacks and adverse conditions, attributed to improved structural integrity through lignification. Silicate enhances its availability in soil solution and also prevents its accumulation on the surface by minimizing leaching (Menegale, Castro, Mancuso, 2015; Alves *et al.*, 2021).

5. CONCLUSIONS

The studied samples from the Apuí-AM region are similar to each other, classified as phosphatic sandstones, due to the presence of fluorapatite, with total P_2O_5 content of up to 6% and solubility in citric acid solution above 69% wt.%. The electron microprobe results also identified siderite rich in Mg and Mn, which is also soluble in CA according to concentration, and iron-rich glauconite. The presence of lower amounts of microcline, gypsum, and pyrite was identified in the sample. None of the samples exhibited phases readily soluble in water, and the kinetics of P_2O_5 extraction in citric acid solution proved to be highly efficient, with recoveries of over 50% of P_2O_5 achieved within the first 5 minutes of extraction. However, the recoverable P_2O_5 levels decrease as CaO and Fe_2O_3 content increases due to solution saturation.

Based on the study methods, the rock characteristics allowed them to be classified as natural phosphate fertilizers, but only samples 4 and 11 met the minimum required guarantees.

6. REFERENCES

- ABRAM, M.B. Fosfato no Brasil. In: MELFI, A.J.; MISI, A.; CAMPOS, D.A.; CORDANI, U.G. (Org.) Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016. p. 96-115
- ALVES, De Souza Alan Carlos; CORSI, De Filippi Marta Cristina; STEPHAN, Nascente Adriano; SITARAMA, Prabhu Anne; EDUARDO, Alves. Silicon rates and beneficial microorganism on blast suppression and productivity of upland rice. *Journal Of Plant Science And Phytopathology*, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 020-027, 2 abr. 2021. Heighten Science Publications Corporation. <http://dx.doi.org/10.29328/journal.jpssp.1001057>
- BARMAN, A. K., VARADACHARI, C., & GHOSH, K. (1992). Weathering of silicate minerals by organic acids. I. Nature of cation solubilisation. *Geoderma*, 53(1–2), 45–63. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(92\)90020-8](https://doi.org/10.1016/0016-7061(92)90020-8)
- BINH, T.; ZAPATA, F. Standard characterization of phosphate rock samples from the FAO/IAEA phosphate project. In: International Atomic Energy Agency, editor. Assessment of soil phosphorus status and management of phosphatic fertilisers to optimize crop production. Austria: IAEA-TECDOC; 2002. p. 9-23.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília: MAPA/ SDA/CGAL, 2017. 220 p.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 39, de 08 de agosto de 2018. Ficam estabelecidas as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura, na forma desta Instrução Normativa e seus Anexos I a V. **Instrução Normativa Nº 39, de 8 de agosto de 2018**. 154. ed. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 10 ago. 2018. Seção 1, p. 19.
- CATANI, R. A. (1970). A solubilidade de fosfatos naturais em solução de ácido cítrico a 2%, na proporção de 1:200. *Anais Da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, 27(0), 1–14. <https://doi.org/10.1590/S0071-12761970000100001>
- CHIEN, S. H.; HAMMOND, L. L.. A Simple Chemical Method for Evaluating the Agronomic Potential of Granulated Phosphate Rock1. *Soil Science Society Of America Journal*, [S.L.], v. 42, n. 4, p. 615, 1978. Wiley. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200040016x>.
- CHIEN, S. H. Solubility assessment for fertilizer containing phosphate rock. *Fertilizer Research*, [S.L.], v. 35, n. 1-2, p. 93-99, fev. 1993. Springer Science and Business Media LLC.

- FREYSSINET, P.; BUTT, C. R. M.; MORRIS, R. C.; PIANTONE, P. Ore-Forming Processes Related to Lateritic Weathering. *Economic Geology: One Hundredth Anniversary Volume*, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 681-722, jan. 2005. Society of Economic Geologists. <http://dx.doi.org/10.5382/av100.21>.
- GLENN, C. R.; FÖLLMI, K. B.; RIGGS, S. R.; BATURIN, G. N.; GRIMM, K. A.; TRAPPE, J.; ABED, A. M.; GALLI-OLIVIER, C.; GARRISON, R. E.; ILYIN, A. V.; JEHL, C.; ROHRLICH, V.; SADAQAH, R. M. Y.; SCHIDLOWSKI, M.; SHELDON, R. E.; SIEGMUND, H. 1994. Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation. *Eclogae Geologicae Helveticae*, v. 83, n. 3, p. 747-788.
- HOFFLAND, E.; FIDENEGG, G. R.; NELEMANS, J.A. Solubilization of rock phosphate by rape. *Plant and Soil*, v.44, p. 161-165. 1989
- JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere- a critical review. *Plant and Soil*, v.205, p.25-44, 1998.
- MCCLELLAN, G. H. (1980). Mineralogy of carbonate fluorapatites. *Journal of the Geological Society*, 137(6), 675–681. doi:10.1144/gsjgs.137.6.0675
- MENEGALE, M.L.; CASTRO, G.S.A.; MANCUSO, M.A.C. Silício: interação com o sistema solo-planta. *Journal of Agronomic Sciences*. 2015; 4: 435-454
- NISHANTH, D.; BISWAS, D.R.. Kinetics of phosphorus and potassium release from rock phosphate and waste mica enriched compost and their effect on yield and nutrient uptake by wheat (*Triticum aestivum*). *Bioresource Technology*, [S.L.], v. 99, n. 9, p. 3342-3353, jun. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.025>.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p
- OXMANN, J. F. AND SCHWENDENMANN, L.: Quantification of octacalcium phosphate, authigenic apatite and detrital apatite in coastal sediments using differential dissolution and standard addition, *Ocean Sci.*, 10, 571–585, <https://doi.org/10.5194/os-10-571-2014>, 2014.
- PAN, Y., & FLEET, M. E.. Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 13–49, 2002. doi:10.2138/rmg.2002.48.2
- PORTO, F. G. M.; NETO, M.C.A.; FINZER, J.R.D.. Solubility of Phosphate Rocks in citric Acid. *World Scientific Research*, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 32-36, 2018. Asian Educational Journal Publishing Group. <http://dx.doi.org/10.20448/journal.510.2018.51.32.36>.
- REIS, N. J. Rochas carbonáticas da região de Apuí, Amazonas. Manaus: CPRM, 2006. 60.p. (Informe de Recursos Minerais. Série Insumos Minerais para Agricultura, 12).
- SCHOLZ, R. W.; WELLMER, F.W. Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: what we may learn from the case of phosphorus? *Global*

472 Environmental Change, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 11-27, fev. 2013. Elsevier BV.
 473 <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2012.10.013>.
 474 SCHUELER, T. A.; DOURADO, M. L.; RIZZO, A. C. L. Processos biotecnológicos
 475 para a solubilização de rochas fosfáticas – O estado da arte. CETEM/MCTIC.
 476 Série Tecnologia Mineral, n. 102. Rio de Janeiro. 2019. 45p.
 477 TENNUISEN, K.S. & BROWN, P.W., The Effects of Citric and Acetic Acids on the
 478 Formation of Calcium-Deficient Hydroxyapatite at 38°C, Journal of Materials
 479 Science: Materials in Medicine, 5, 291-298 (1994)
 480 TONHÁ, M. S., GARNIER, J., ARAÚJO, D. F., CUNHA, B. C. A., MACHADO, W.,
 481 DANTAS, E., ARAÚJO, R., KUTTER, V. T., BONNET, M.-P., & SEYLER, P.
 482 (2020). Behavior of metallurgical zinc contamination in coastal environments: A
 483 survey of Zn from electroplating wastes and partitioning in sediments. *Science of*
 484 *The Total Environment*, 743, 140610.
 485 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140610>
 486 USGS - United States Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2023. U.S.
 487 Geological Survey, 210 p., 2023. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>.
 488 VÁCLAVKOVÁ, Šárka; FYC, Michal; MOĽKO, Jaroslav; POHOŘELÝ, Michael;
 489 SVOBODA, Karel. Fertilizer and Soil Solubility of Secondary P Sources—The
 490 Estimation of Their Applicability to Agricultural Soils. Environmental Science &
 491 Technology, [S.L.], v. 52, n. 17, p. 9810-9817, 5 ago. 2018. American Chemical
 492 Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.8b02105>.
 493 WEI, T. & SMITH, R.W.. Anionic Activators Function in Cationic Flotation of
 494 Hematite, Reagents in the Minerals Industry, M.J. Jones and R. Oblott, eds., IMM,
 495 London, 41-45 (1984)
 496 ZHENG, X. & SMITH, R.W.. Dolomite depressants in the flotation of apatite and
 497 collophane from dolomite. Minerals Engineering, Vol. 10, No. 5. pp. 537-545,
 498 1997.

7. SUPPLEMENTARY DATA

Table 1 - P₂O₅, CaO and Fe₂O₃ contents in wt.%. Recovery of the soluble content (citric acid) in relation to the total content (lithium metaborate fusion).

Sample	P ₂ O ₅ Total	P ₂ O ₅ Soluble	Recovery %	CaO Total	CaO Soluble	Recovery %	Fe ₂ O ₃ Total	Fe ₂ O ₃ % Soluble	Recovery %
1	2.58	2.5	96	3.39	3.52	103	1.76	0.25	14
2	1.33	1.28	96	1.76	1.77	101	0.84	0.17	20
3	2.36	2.38	101	3.16	3.21	101	0.70	0.09	13
4	5.18	4.25	82	6.98	5.92	84	2.50	0.66	26
5	2.71	2.16	80	3.79	3.00	79	6.65	0.20	3.1
6	4.69	3.24	69	6.39	4.57	71	1.50	0.46	31
7	1.96	1.87	95	2.66	2.70	101	1.29	0.68	53
8	4.22	3.04	72	5.55	4.17	75	1.91	0.66	35
9	1.41	1.31	93	1.39	1.42	102	1.15	0.90	79
10	3.60	3.35	93	4.85	4.75	97	1.07	0.61	57
11	5.91	4.35	74	8.05	6.16	77	5.41	0.99	18
12	2.69	2.71	101	3.56	3.67	103	1.23	0.61	50

Table 2 - Ratio of CaO to P₂O₅ in citric acid extraction and total contents of the samples

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO/P ₂ O ₅ Total	1.31	1.32	1.34	1.35	1.40	1.36	1.36	1.32	0.98	1.35	1.36	1.32
CaO/P ₂ O ₅ Soluble	1.36	1.39	1.35	1.39	1.39	1.41	1.44	1.37	1.08	1.42	1.42	1.35

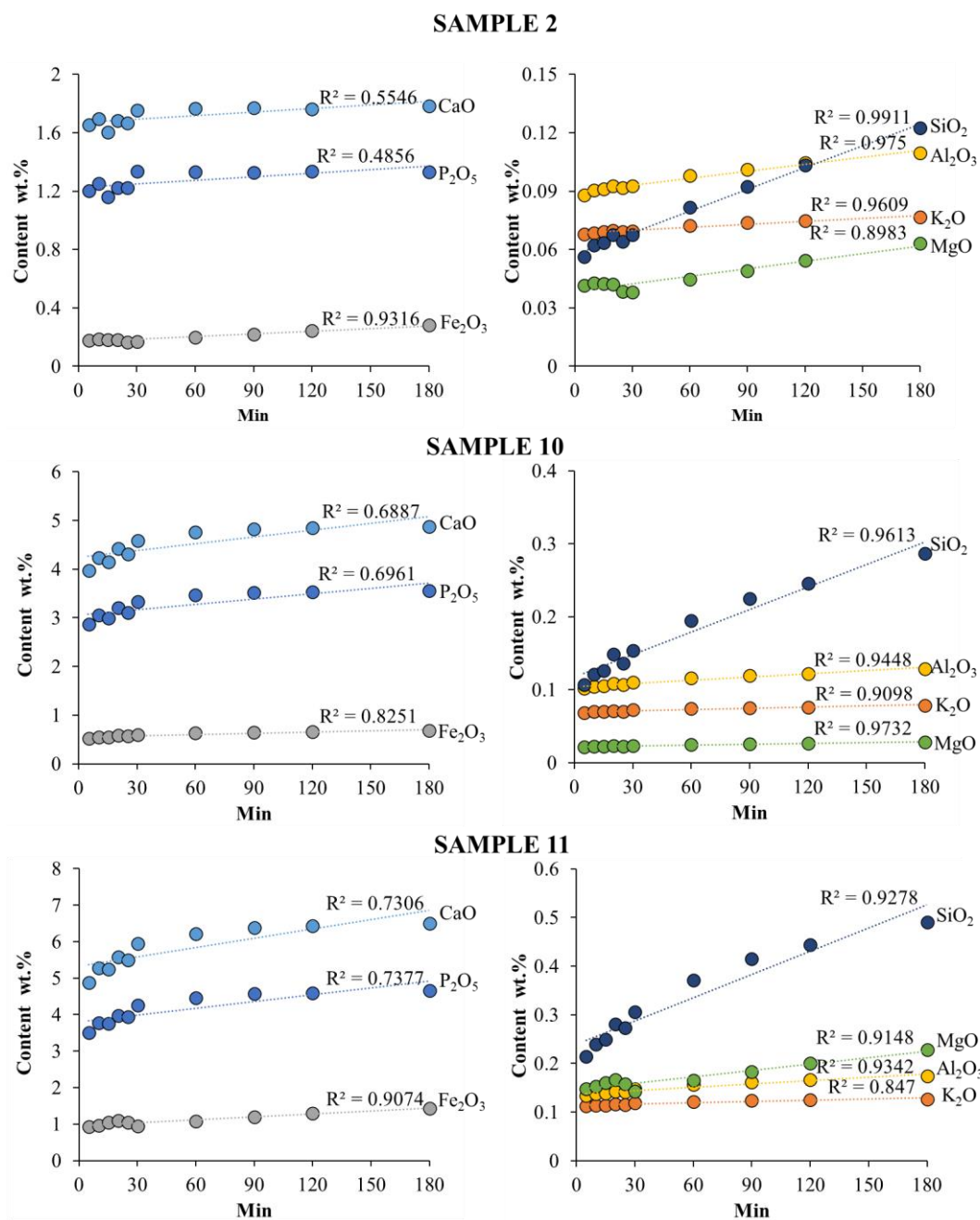


Figure 1. Release kinetics curves in citric acid solution in 10 times.